Gustav Sieper

Diss. Göttingen

1916.

# Über
# Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Gustav Sieper**
aus Remscheid.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

---

Göttingen 1916.
Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 1915.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Meinem Vater.

## I. Einleitung.

Unter den photochemischen Vorgängen nehmen die umkehrbaren Lichtreaktionen eine in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerte Stellung ein. Derartige Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß das Licht bei ihnen Arbeit gegen die chemischen Kräfte zu leisten imstande ist, und daß daher ein solches im stabilen chemischen Gleichgewicht befindliches System infolge der Absorption von Lichtstrahlung eine Gleichgewichtsverschiebung erleidet und bei konstanter Belichtung in einen neuen, stationären Zustand übergeht, der — solange die Strahlung andauert — erhalten bleibt, und der sich von beiden Seiten der Reaktionsgleichung aus erreichen läßt. Die Zahl der bisher genauer studierten umkehrbaren Lichtreaktionen ist sehr gering. Die Untersuchungen, die in flüssigen Systemen zuerst von Luther und Weigert[1]) und in gasförmigen Systemen fast ausschließlich von A. Coehn[2]) und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden, haben ergeben, daß selbst solche Reaktionen, die chemisch einander äußerst ähnlich sind, im Licht oft ganz verschiedenen Gesetzen gehorchen. Eine genauere Kenntnis dieser ganzen Klasse von Reaktionen läßt sich daher nur durch die experimentelle Erforschung möglichst vieler solcher umkehrbaren photochemischen Vorgänge erlangen.

Zur Untersuchung eignen sich am besten solche Reaktionen, deren thermische Gleichgewichte genau bekannt sind und die außerdem wahre umkehrbare photochemische Vorgänge darstellen. Beide Bedingungen finden sich erfüllt bei dem in mehrfacher Hinsicht wichtigen System

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2,$$

---

1) Ztschr. f. physikal. Chemie 51, 297 u. 53, 358 (1905).

2) Vgl. die Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten bei A. Coehn, Photochemische Vorgänge in Gasen. Jahrb. d. Radioaktivität 7, 577 (1911). Ferner A. Coehn u. G. Grote, Nernst-Festschr. S. 136 (1912). Halle a. S.

dessen thermische Energieverhältnisse genau erforscht sind[1]) und dessen Lichtempfindlichkeit schon öfter Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist.

So studierten Chapman[2]) und seine Mitarbeiter die Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht. Doch lassen die Ergebnisse ihrer Arbeit keine einfache Deutung zu, da infolge der eigenartigen Versuchsanordnung eine Beeinflussung der Reaktionen durch stille elektrische Entladungen anzunehmen ist.

H. Thiele[3]) beobachtete zum erstenmal die Katalyse des Kohlenoxydknallgases durch ultraviolette Strahlen.

Clausmann[4]) gibt an, daß Kohlenoxyd und ozonisierter Sauerstoff sich im Tageslicht sehr langsam zu Kohlendioxyd vereinigten.

Den entgegengesetzten Vorgang, die Spaltung des Kohlendioxyds, konnte Herchfinkel[5]) nur unter der Bedingung wahrnehmbar machen, daß der entstehende Sauerstoff aus dem System entfernt wurde. Nach mehrtägiger Einwirkung des Lichtes einer Quecksilberquarzlampe auf ein mit Kohlendioxyd gefülltes und mit Quecksilber verschlossenes Rohr hatten sich in diesem 0,26 ccm CO gebildet, während sich das Quecksilber mit gelbem Oxyd bedeckt hatte.

Ähnliche Versuche stellten später D. Berthelot und Gaudechon[6]) an. In einem Gemisch von 1,95 ccm CO und 0,63 ccm $O_2$ entwickelten sich nach elfstündiger Bestrahlung mit kurzwelligem Licht 0,48 ccm $CO_2$. Die Dissoziation des Kohlendioxyds war so gering, daß sie, wie bei Herchfinkel, nur durch Entfernung eines der Zersetzungsprodukte merklich gemacht werden konnte.

Die Arbeiten aller dieser Forscher enthalten nur Angaben qualitativer Natur; auch wurden sie mit für quantitative Untersuchungen unzulänglichen Versuchsanordnungen durchgeführt; denn die Hauptbedingungen: allseitige, gleichförmige Bestrahlung der Gase und völlige chemische und physikalische Homogeneität der Reaktionsgemische, waren bei jenen Arbeiten nicht erfüllt. Diese Bedingungen wurden in der vorliegenden Untersuchung durch die in folgendem beschriebene Versuchsanordnung zu verwirklichen gesucht.

1) Nernst u. v. Wartenberg, Ztschr. f. physikal. Chemie 56 (1906). Bjerrum, Ztschr. f. physikal. Chemie 79, 537 (1912).

2) D. L. Chapman, S. Chadwick, J. E. Ramsbottom, Journal of the Chem. Society Vol. XCI, 972 (1907).

3) Ztschr. f. angew. Chemie 32, 2476 (1909).

4) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 150, 1322 (1910).

5) Compt. rend. 150, 1611 (1910).

6) Compt. rend. 149, 1, 395 (1909).

## II. Versucheanordnung.

Die als Lichtquelle dienende Quecksilberlampe war von einfacherer Konstruktion als die von Coehn und Grote[1]) benutzte. Sie bestand aus dem Glaskörper G (Figur 1), in welchem das Quarzrohr Q oben mittels des Schliffes S und unten mit Hilfe von Siegellack luftdicht befestigt war. Der Durchmesser des weiten Teils des Quarzrohres betrug 2 cm, der des engen Teils 0,8 cm. Der obere Rand des Schliffes S war zur besseren Dichtung noch mit einer Schicht Marineleim bedeckt. Bei $E_1$ und $E_2$ waren Platindrähte eingeschmolzen, an welchen die Anode R, ein das Quarzrohr umschließender Eisenring, befestigt war. Am Boden des Glasgefäßes befand sich die Kathode aus Quecksilber. Gezündet wurde die Lampe dadurch, daß man, während die Pole mit der Stromquelle verbunden waren, kurze Zeit Entladungen durch den Lampenraum gehen ließ. Hierzu war an dem Glaskörper, einige Zentimeter über der Kathode, ein Ansatz mit einem eingeschmolzenen Platindraht angebracht. Von diesem führte ein Draht zur Sekundärspule eines Induktors. Durch das Hahnrohr p konnte der Lampenraum mit einer Gaedepumpe verbunden werden. Während des Betriebes stand der ganze Apparat bis über den Schliff unter fließendem Wasser.

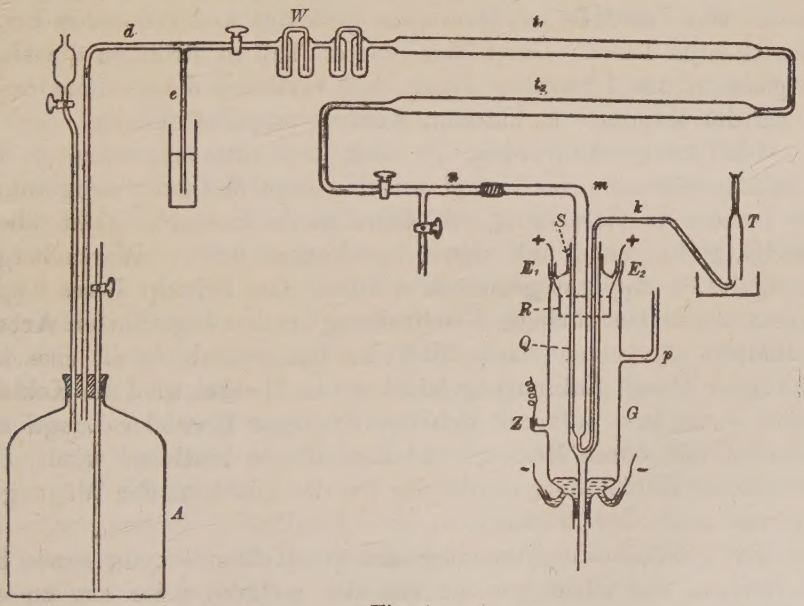


Fig. 1.

1) l. c.

Diese Lampe diente sowohl zum Belichten von strömenden als auch von ruhenden Gasen. Zunächst sei die in Fig. 1 abgebildete Anordnung für strömende Gase beschrieben. Bei diesen Versuchen wurde zunächst nur Kohlendioxyd belichtet. Das Gas wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine konzentrierte Lösung von Natriumbikarbonat gewonnen. Diese Lösung befand sich in der 9 Literflasche A, die mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch ein Rohr konnte $CO_2$ abgeleitet, durch ein zweites, 1 Meter langes, mit Hahntrichter versehenes Rohr Schwefelsäure zugetröpfelt und durch ein drittes, bis auf den Boden reichendes Hahnrohr Flüssigkeit herausgedrückt werden. Das entwickelte Kohlendioxyd trat durch das Rohr d, dessen einer Schenkel e in Quecksilber tauchte und als Druckregulator diente, in die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen w ein, durchstrich dann die beiden je 50 cm langen, mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohre $t_1$ $t_2$ und strömte schließlich in den Bestrahlungsraum der Quecksilberlampe. Von hier aus gelangte es dann unmittelbar in den Analysierapparat T.

In das die Lampenachse darstellende Quarzrohr Q (Fig. 1), das beim Brennen der Lampe von einer ziemlich gleichförmigen Strahlenhülle umgeben war und in welchem eine mittlere Temperatur von 240° herrschte, wurde das eigentliche Reaktionsrohr hineingehängt. Dieses war ebenfalls aus Quarzglas gefertigt und von der in Fig. 1 bezeichneten Form. Durch den weiten Teil m strömten die Gase langsam in den Lichtraum hinein und verließen diesen dann rasch durch die Kapillare k, die zum Analysierapparat führte.

Die Analysen wurden, je nach der Zusammensetzung der Reaktionsgemische, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. So konnte die Zersetzung des $CO_2$, wenn diese 1% nicht überschritt, recht genau mit einem von Nernst und v. Wartenberg[1]) angegebenen Apparat gemessen werden. Das Prinzip dieses Apparates, dessen ausführliche Beschreibung in der angeführten Arbeit enthalten ist, besteht darin, daß das Gasgemisch durch eine abgewogene Menge Kalilauge geleitet wird. Hierbei wird die Kohlensäure absorbiert, während sich das Knallgas über der Lauge ansammelt und durch Messung und Explodieren bestimmt wird. Die Menge der Kohlensäure ergibt sich aus der Differenz der Wägungen vor und nach dem Versuch.

Bei größeren Zersetzungsgraden des Kohlendioxyds, sowie bei Versuchen, das Gleichgewicht von der anderen Seite aus zu er-

1) l. c.

reichen — durch Belichtung äquivalenter Mengen von Kohlenoxyd und Sauerstoff — wurden die belichteten Gase über Quecksilber in einem Eudiometer aufgefangen. In dieses wurde dann mittels einer kleinen Glasspritze etwas Kalilauge eingeführt, und das Kohlendioxyd durch Absorption bestimmt. Der Gasrest, bestehend aus einem äquivalenten Gemisch von Knallgas und aus Spuren von Luft, wurde durch Funken zur Explosion gebracht. Das entstandene Kohlendioxyd wurde durch die im Überschuß anwesende Kalilauge sofort entfernt, sodaß die eingetretene Kontraktion genau dem Volumen des vorhanden gewesenen Knallgases entsprach. In der jetzt noch übrig gebliebenen kleinen Gasblase konnte außer Spuren von Luft entweder Kohlenoxyd oder Sauerstoff vorhanden sein. Art und Menge des überschüssigen Gases wurde durch Hinzufügen von Sauerstoff oder Wasserstoff und darauf folgendes Funken festgestellt.

Bei den Versuchen mit ruhenden Gasen wurden diese in zugeschmolzenen Quarzröhren belichtet. Die Rohre hatten eine Länge von 20 cm, eine lichte Weite von 2 cm und liefen an den Enden in Kapillaren von 2 mm äußerem Durchmesser aus. Die Füllung dieser Röhren mit Kohlendioxyd geschah mittels der beschriebenen Anordnung für strömende Gase. Das Rohr n (Fig. 1) war direkt mit den zu füllenden Röhren verbunden. Um die Kohlensäure bei verschiedenen Drucken belichten zu können, war die in Fig. 2 abgebildete Einrichtung getroffen. Das Gas durchstrich in der durch den Pfeil bezeichneten Richtung das Quarzrohr Q und das 76 cm lange, mit einer Skala versehene Rohr m, das als Manometer diente. Über das in Quecksilber tauchende Ende g des Rohres m konnte ein Eudiometer geschoben werden, in welchem das Gas aufgefangen und auf seinen Luftgehalt hin untersucht wurde. Sobald die Luft verdrängt war, wurde der Gasstrom durch den Hahn t abgesperrt und darauf mittels einer an das Hahnrohr p angeschlossenen Pumpe Quarzrohr und Manometer evakuiert. Hierbei stieg das Quecksilber im Manometer empor; sobald der Meniskus den gewünschten Stand erreicht hatte, wurde die Verbindung mit der Pumpe durch Schließen des Hahnes p unterbrochen; darauf wurde die Quarzröhre an beiden kapillaren Enden mit der Knallgasflamme abgeschmolzen. Gleichzeitig wurden Zimmertemperatur, Luftdruck und Höhe der Quecksilbersäule im Manometer notiert. Wenn der Meniskus während des Abschmelzens gesunken war, wurde der Versuch verworfen.

Bei einigen Versuchen wurde der Unterdruck im Quarzrohr nicht durch Evakuieren, sondern durch Erhitzen hergestellt. Die

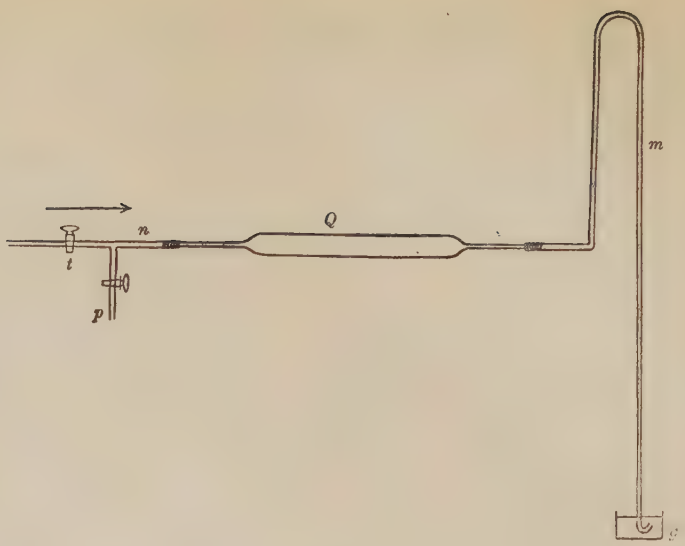


Fig. 2.

hierzu benutzte Anordnung war mit einer geringen Abänderung dieselbe wie die in Fig. 2 abgebildete. Das Quarzrohr q ruhte in einem elektrischen Ofen und zwar derart, daß nur die beiden kapillaren Enden aus dem Ofen hervorragten. Die eine Kapillare war wieder genau wie in Fig. 2 mit dem $CO_2$-Apparat verbunden. Das Manometer fiel weg. Die sonst damit verbundene Kapillare des Quarzrohres war an einer wenige Zentimeter vom Ofen entfernten Stelle nach abwärts gebogen und tauchte unter eine Sperrflüssigkeit. Als solche diente bei Versuchen mit feuchten Gasen Wasser, bei den Versuchen mit trockenen Gasen Quecksilber. Der Ofen konnte auf beiden Seiten mit Asbest dicht verstopft werden. Die Temperatur wurde durch zwei geeichte Thermoelemente (Kupfer-Konstantan) bestimmt. Zunächst wurde der Ofen nicht angeheizt, sondern gewartet, bis alle Luft durch $CO_2$ verdrängt war. Dann wurde Hahn t (Fig. 2) abgesperrt und der Heizstrom geschlossen. Infolge der allmählichen Erwärmung des Ofens entwich das Gas langsam durch die Sperrflüssigkeit. Jetzt wurde bei den Versuchen mit trockenen Gasen etwas konzentrierte Schwefelsäure über das Quecksilber geschichtet, und dann das die Sperrflüssigkeit enthaltende Gefäß so tief gesenkt, daß die Austrittsöffnung der Kapillare in die Schwefelsäure tauchte. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Ofen einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten und gewartet, bis in der Schwefelsäure bezw. in dem Wasser keine Gasblasen mehr auf-

perlten. In diesem Augenblick wurde das Quarzrohr an beiden kapillaren Enden abgeschmolzen und gleichzeitig Ofentemperatur und Luftdruck abgelesen.

Sobald ein Rohr nach einer dieser Methoden mit $CO_2$ gefüllt war, wurde es an einem um die obere Kapillare geschlungenen dünnen Draht in die Lampe gehängt. Während der Belichtung war die untere sowohl wie die obere Öffnung des Bestrahlungsrohres der Lampe verschlossen. Die Quarzröhre hing genau in der Mitte des Bestrahlungsraumes, zwischem dem Eisenring und der Quecksilberkathode. Die Temperatur des Reaktionsraumes betrug 240°.

Nach der Belichtung wurde der Inhalt der zugeschmolzenen Röhre analysiert. Dazu wurde die eine Kapillare in einem Gefäß, wie es Fig. 3 zeigt, unter Quecksilber abgebrochen. Hierbei drang, je nach dem Druck des eingeschlossenen Gases, mehr oder weniger Quecksilber in die Röhre ein. Dann wurde ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer in das Gefäß gebracht und die obere, noch geschlossene Kapillare des Quarzrohres unter das Eudiometer geschoben. Mit einer eigens dazu gebogenen Zange wurde das oberste Stück der Kapillare abgebrochen, wodurch das Gas in das Eudiometer stieg. Nunmehr konnte das Gas nach der früher beschriebenen Methode analysiert werden.

Fig. 3.

Bevor wir über die Resultate der nach diesen Methoden angestellten Versuche berichten, mögen einige Beobachtungen und Experimente über das Verhalten der Quecksilberlampe Erwähnung finden.

## III. Beobachtungen an der Quecksilberlampe.

### Versuche über die wirksame Wellenlänge.

Die Konstruktion der zu den ersten Versuchen benutzten Lampe war nicht genau die gleiche wie die der früher beschriebenen; während nämlich bei dieser das die Lampenachse darstellende Quarzrohr mittels eines Schliffes im Innern des Glaskörpers befestigt war, geschah dies bei jener ursprünglichen Anordnung nur mit Hilfe von Marineleim; und zwar derart, daß dieser Stoff mit dem inneren Lampenraum in unmittelbarer Berührung stand. Es zeigte sich bald, daß die Lampe nicht mit konstanter Lichtstärke arbeitete, da die chemischen Wirkungen der Strahlen immer schwächer und schwächer wurden. Darauf wurde die Lampe

auseinander genommen, wobei sich folgendes zeigte: Das Bestrahlungsrohr war getrübt durch einen schwarzen Niederschlag, der in der Hauptsache aus Kohle bestand und sich teilweise durch einfaches Abreiben entfernen ließ. Ganz war dieser Beschlag auf keine Weise zum Verschwinden zu bringen; selbst nach starkem Glühen des Quarzrohres war dieses noch gelb gefärbt und mithin für photochemische Zwecke von jetzt ab unbrauchbar. Offenbar rührte der Niederschlag daher, daß der Marineleim durch die Wirkung des Lichtes und der Wärme zersetzt worden war, und daß die dabei entstehenden Stoffe mit der Kieselsäure in chemische Reaktion getreten waren. Um eine Wiederholung dieses Falles auszuschließen, wurde beim Wiederaufbau der Lampe die Verbindung des Quarzrohres mit dem Glaskörper in der früher beschriebenen Weise mit Hilfe eines Schliffes hergestellt.

Wenn die Lampe längere Zeit bei sehr hoher Belastung brannte, so blätterte der als Anode dienende Eisenring stark ab, und die ihm gegenüberliegenden Teile des Quarzrohres und der Glaswand bedeckten sich mit einem glänzend bräunlichen, feinkörnigen Beschlag von verstäubtem Eisen, das — im Gegensatz zu dem erwähnten Kohleniederschlag — die Kieselsäure nicht angegriffen hatte und sich leicht durch Säuren entfernen ließ. Als die Lampe nach dem Wiederaufbau nur noch mit normaler Belastung — also mit etwa 6 Ampère und 25 Volt — betrieben wurde, trat die Erscheinung nicht wieder auf.

Das Zünden derartiger Lampen bietet zuweilen unerwartete Schwierigkeiten. Die einzig zuverlässige Art des Zündens einer Quecksilberlampe, die Elektroden durch Kippen der Lampe mit einem zusammenhängenden Quecksilberfaden kurz zu schließen, der dann unter Bildung des Lichtbogens auseinander reißt, ist hier natürlich nicht zu verwenden. Die Zündung durch Induktionsstoß oder auch durch Teslaströme, die wir ebenfalls benutzt haben, versagt — nachdem sie längere Zeit gut funktioniert hat — zuweilen, und es gelingt dann nur mit Aufwand großer Mühe, die Lampe zum Brennen zu bringen. Als häufigster Grund wurde ermittelt, daß sich die innere Glaswand allmählich mit einer zusammenhängenden Quecksilberschicht bedeckte, die sich oft lückenlos vom Zündungspol Z (Fig. 1) bis zur Quecksilberkathode erstreckte. Die Folge davon war, daß die Entladungen, anstatt den Lampenraum zu durchsetzen, durch die Quecksilberschicht zur Kathode gingen. In den meisten Fällen gelang es zwar, die Schicht dadurch zu zerstören, daß man die Lampe in leichte Erschütterung versetzte, etwa durch Schütteln oder Klopfen; doch ist es auch vor-

gekommen, daß die Schicht so fest haftete, daß die Lampe auseinander genommen werden mußte. Es hat sich gezeigt, daß die Schicht weniger leicht auftritt, wenn das Quecksilber beim Zusammensetzen der Lampe nicht eingegossen, sondern eindestilliert wird; denn Spuren von Verunreinigungen begünstigen außerordentlich das Haften des Quecksilbers an Glas.

Aber auch während des Brennens bot die Lampe mannigfache Gelegenheit zu Beobachtungen. Am meisten auffallend waren die Farben und Helligkeitsstufen, die die Strahlung unter dem Einfluß verschiedener Belastungen annehmen konnte. Die letztere ließ sich durch passendes Regulieren von Widerständen, die in den Lampenstromkreis geschaltet waren, verändern. Durch Ein- oder Ausschalten von Widerstand wurde nämlich die Spannung fast gar nicht geändert, dagegen sehr stark die Stromstärke. Infolgedessen konnte man die Stromstärke bei konstanter Spannung variieren. Es zeigte sich, daß eine Änderung der Stromstärke nur die Lichtstärke des Quecksilberbogens, dagegen nicht dessen Farbe beeinflußte; und zwar nahm die Helligkeit des Lampenlichtes mit wachsender Stromstärke deutlich zu.

Die Farbe des Lichtbogens hingegen erwies sich als abhängig von der Höhe des Vakuums im Lampenraum. Da nun von der Stärke des Vakuums auch die Klemmenspannung abhängt — und zwar so, daß hohes Vakuum eine niedrige Spannung bedingte —, so änderte sich mit der Farbe des Lichtbogens auch die Klemmenspannung[1]). Folgender Versuch kennzeichnet am besten diese Beziehungen. Die Lampe wurde — während sie nicht brannte — ganz mit Luft gefüllt und dann wieder evakuiert. Sobald sie wieder zündete, brannte der Lichtbogen mit dunkelroter Farbe und der hohen Spannung von 150 Volt. In dem Maße, als die Evakuierung fortschritt, änderten sich Farbe und Spannung in der Weise, wie es Tabelle 1 angibt. Die Stromstärke war konstant gleich 5 Ampère. Die Angaben dieser Tabelle konnten — unter den angegebenen Versuchsbedingungen — d. h. immer, wenn man von der ganz mit Luft gefüllten Lampe ausging — für alle Stromstärken zwischen 5 und 8 Amp. bestätigt werden. Nur bei einem einzigen Versuch brannte die Lampe selbst noch bei 45 Volt rot, jedoch nur kurze Zeit; außerdem war dies kein stabiler Zustand, denn die Klemmspannung sank

1) Da bei steigender Spannnung der Dampfdruck des Hg. anwächst, so wird die Spannung in gewissem Grade auch durch die Temperatur des Kühlwassers beeinflußt; es begünstigt also starke Külung das Auftreten niedriger Spannung.

Tabelle 1.

| Volt | Farbe |
|---|---|
| 150—95 | duunkelrot |
| 95—85 | rosa |
| 85—32 | weiß |
| 32—29 | bläulich weiß |
| 29—25 | blau |
| 25—19 | dunkelblau |

plötzlich auf 20 Volt herunter. Diese Erscheinung, das plötzliche Fallen der Spannung, wurde auch mehrfach bei solchen Versuchen beobachtet, bei denen die Lampe ein inbezug auf die Farbe normales Verhalten zeigte. Dadurch wurde in vielen Fällen die genauere und dauernde Einstellung einer bestimmten Spannung äußerst erschwert, und die häufige Wiederkehr dieser Erscheinung erweckte den Eindruck, als ob die Lampe nur bei der niedrigen Spannung von 20 Volt völlig stabil brennen könnte. Bei großen Versuchsreihen, die mit konstanter Belastung ausgeführt werden sollen, ist es daher ratsam, immer die niedrigste Spannung zu wählen, mit der die Lampe brennen kann, weil man nur dann ganz sicher ist, bei jedem neuen Versuch die alten Bedingungen rasch und ohne Zeitverlust wieder herstellen zu können.

In diesem Zusammenhang muß noch eine ganz vereinzelt dastehende Beobachtung erwähnt werden. Die Lampe hatte längere Zeit bei 90 Volt mit roter Farbe gebrannt, als plötzlich innerhalb einer Sekunde die Spannung auf 25 Volt herabfiel. Bei dieser Spannung nun leuchtete der Quecksilberbogen abwechselnd rot und blau, und zwar mit einer Periode von etwa einer Minute. Dieses Hin- und Herflackern zwischen Hellrot und Dunkelblau währte über eine halbe Stunde, während welcher der Lampenraum mit der Gaedepumpe in Verbindung stand. Erst nach dieser Zeit verschwand bei weiterem Evakuieren die rote Farbe allmählich, um dem Blau Platz zu machen.

Es sei ferner noch erwähnt, daß bei allen Versuchen, bei denen die rote Farbe überhaupt auftrat, diese immer in der Nähe der negativen Quecksilberelektrode schwächer leuchtete als an der positiven Eisenelektrode. Auch verblich sie beim Auspumpen an der negativen Elektrode stets einige Minuten früher als an der positiven Elektrode.

Bei schlechtem Vakuum war der Lichtbogen geschichtet. Die-

selbe Erscheinung beobachtete Neubert[1]) beim Studium der positiven Glimmentladung im Quecksilberdampf. Neubert fand, daß reines Quecksilber wahrscheinlich keine Schichtung zeigt; wenn aber Luftreste im Entladungsrohr waren, trat sofort eine ausgeprägte Schichtung auf. — Dagegen läßt sich noch nichts darüber aussagen, ob auch zwischen den Farbenerscheinungen bei der Glimmentladung und zwischen den oben beschriebenen Farben der Quecksilberlampe ein Zusammenhang besteht. Denn bis jetzt ist inbezug hierauf nur die Glimmentladung im Wasserstoff genauer erforscht[2]). Auffallend ist, daß man in diesem Gase zwei Entladungen erhalten kann: nämlich außer der bekannten blauen noch eine rote. Letztere tritt nur bei großer Reinheit des Wasserstoffes und tiefen Drucken auf, während im Gegensatz dazu — wie oben gezeigt wurde — der Lichtbogen in der Quecksilberlampe gerade bei Gegenwart von Luft rote Farbe besitzt.

Angesichts der Tatsache, daß die Zusammensetzung des von der Quecksilberlampe ausgesandten sichtbaren Lichtes eng mit der Klemmenspannung zusammenhing, mußte man fragen, ob ein solcher Zusammenhang auch auf dem Gebiet der ultravioletten Wellen bestand. Diese Frage war für die vorliegende Arbeit von praktischer Wichtigkeit; denn wenn ein derartiger Zusammenhang nicht bestand, wenn m. a. W. die Intensität des ultravioletten Lichts nur von der Stromstärke, aber nicht oder nur sehr wenig von der Klemmenspannung beeinflußt wurde, so war die oft zeitraubende Einstellung einer bestimmten Spannung unnötig. Von diesem Gesichtspunkt aus erledigte sich die Frage am einfachsten durch Messung der Zersetzung des Kohlendioxyds bei konstanter Stromstärke und verschiedenen Spannungen. Einige Versuche hierüber enthält Tabelle 2. Die Strömungsgeschwindigkeit bei allen Versuchen war praktisch gleich groß. Die reziproke Strömungsgeschwindigkeit ist gleich dem Quotienten

$$\frac{\text{Versuchsdauer in Minuten}}{\text{Volumen des durchgeströmten Gases in ccm}},$$

sie gibt also die Zeit an, die 1 ccm zum Durchströmen gebraucht.

Tabelle 2.

Reziproke Strömungsgeschwindigkeit 1 ccm in 7 Min. Stromstärke der Lampe: 6 Amp.

| Volt: | 20—22 | 24 | 29 | 32 | 34 | 45 | 62 | 69 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % Zersetzung: | 0,48 | 0,83 | 2,3 | 2,16 | 1,6 | 0,9 | 0,25 | 0,22 |

1) Neubert, Physikal. Ztschr. 15, 430 (1914).
2) Neubert, Ann. Phys. 42, 1454 (1913).

Es zeigte sich also, daß der Zersetzungsgrad des Kohlendioxyds bei konstanter Stromstärke und steigender Spannung weder konstant blieb, noch — wie man erwarten sollte[1]) — mit steigender Wattzahl stetig zunahm, sondern ein Maximum überschritt.

Mit dieser Tatsache hängt möglicherweise eine von Tian[2]) beobachtete Erscheinung zusammen. Tian untersuchte das Ultraviolettspektrum einer Quarzlampe bei verschiedenen Spannungen. Die Lichtquelle war eine Hochspannungslampe, die normal mit 150 Volt brannte. Bei 23 bis 25 Volt bemerkt man nach Tian im äußersten Ultraviolett eine dünne, aber intensive Linie von der Wellenlänge 184,9 $\mu\mu$. Bei steigender Spannung verbreitert sich diese Linie zu einem kleinen Streifen. Bei etwa 30 Volt tritt nun inmitten dieses Lichtstreifens eine dunkle Absorptionslinie auf, die sich nun ihrerseits bei noch weiter steigender Spannung verbreitert, sodaß innerhalb dieses Spektralbezirks die Quecksilberlampe bei hohen Spannungen keine Wellen aussendet. Wäre nun dieser Strahlenbereich mit dem bei der $CO_2$-Spaltung wirksamen identisch, so würde die gefundene maximale Wirkung der Spannung 30 Volt (Tabelle 2) erklärt sein. Eine solche Identität ist jedoch schon aus dem Grunde nicht ohne weiteres festzustellen, weil die Angabe Tians über die absolute Größe der Wellenlängen sicherlich unrichtig ist; denn nach allen uns zugänglichen Angaben in der Literatur[3]) vermag Licht von kleinerer Wellenlänge als 220 $\mu\mu$ durch geschmolzenen Quarz nicht mehr hindurchzudringen.

Welches ist nun aber die bei der photochemischen Zerlegung des Kohlendioxyds wirksame Wellenlänge?

Um wenigstens einen Anhalt hierüber zu gewinnen, wurden Röhren aus Uviolglas, die dieselbe Form und Wandstärke besaßen, wie die früher beschriebenen Quarzröhren, unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen wie diese mit Kohlendioxyd gefüllt, zugeschmolzen und belichtet. Es wurden drei Doppelversuche bei drei verschiedenen Drucken angestellt. Aus Tabelle 3 geht hervor, daß das Kohlendioxyd in Quarzglas z. B. bei dem geringsten der angewendeten Drucke schon nach zweistündiger Belichtung bis zu 31,6 % zersetzt wurde. In Uviolglas dagegen fand selbst bei dem

---

1) Küch u. Retschinsky, Ann. Phys. 20, 575 (1906).

2) Compt. rend. 152, 1483 (1911) u. 155, 141 (1912).

3) Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tab. Lenard u. Ramsauer, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1910 Abh. 31; Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, S. 97. Leipzig 1912.

Tabelle 3.

| Versuchsreihe | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck beim Zuschmelzen | Belichtungszeit | Zersetzungsgrad | Belichtet in |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 236,5° | 749 mm | 2h | 17,06 % | Quarz |
| | 240° | 749 „ | 3h | nicht nachweisbar | Uviolglas |
| II | 16,6° | 163 „ | 3h | 27,9 % | Quarz |
| | 15° | 160 „ | 6h | nicht nachweisbar | Uviolglas |
| III | 12,7° | 45 „ | 2h | 31,6 % | Quarz |
| | 14° | 44 „ | 7h | nicht nachweisbar | Uviolglas |

kleinsten Druck und trotz siebenstündiger Bestrahlung keine Dissoziation des Gases statt. Da nun Uviolglas für Wellenlängen, die kleiner sind als 254 $\mu\mu$, undurchlässig ist[1]), so folgt, daß die photochemische Spaltung des trocknen Kohlendioxyds durch Wellen verursacht wird, deren Größe kleiner ist als 254 $\mu\mu$.

Eine genauere Ermittlung der fraglichen Wellenlänge schien durch eine Prüfung der Absorptionsfähigkeit des Kohlendioxyds für Ultraviolett möglich. — Herr Stuckardt, der im Photochemischen Institut mit Absorptionsbestimmungen beschäftigt war, hatte die Liebenswürdigkeit, in seiner Versuchsanordnung beim Kohlendioxyd und auch beim Kohlenoxyd eine solche Prüfung vorzunehmen. Mit einem Quarzspektrographen wurde das Spektrum einer Quarzlampe aufgenommen, wobei sich zwischen dem Spalt des Spektroskops und der Quecksilberlampe eine 1 m lange Luftschicht befand. Das Spektrum reichte im Ultraviolett bis zu 220 $\mu\mu$. Jetzt wurde eine zweite Aufnahme gemacht, indem in den Strahlengang ein 1 m langes Glasrohr geschaltet wurde, das an beiden Enden mit Quarzplatten verschlossen und bei 15° und 750 mm Hg mit trocknem Kohlendioxyd gefüllt worden war. Die Strahlen passierten also jetzt statt der Luft eine ebenso dicke Schicht $CO_2$. Es zeigte sich, daß zwischen dem ersten und dem zweiten Spektrum kein sichtbarer Unterschied bestand. Dasselbe Resultat ergab sich, als statt des Kohlendioxyds Kohlenmonoxyd genommen wurde. Da nun eine 1 m lange Luftschicht im Ultraviolett bis zu Wellenlängen von 220 $\mu\mu$ herab nicht merklich absorbiert, so folgt, daß trocknes Kohlendioxyd und auch Kohlenmonoxyd im Ultraviolett bei gewöhnlichem Druck die Wellenlängen bis zu 220 $\mu\mu$ nicht

1) Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, Tafel I u. S. 97.

merklich absorbieren[1]). — Eine Absorption in diesem Gebiet muß natürlich trotzdem vorhanden sein, da ja nach unseren Versuchen Kohlendioxyd in Quarzglas stark zersetzt wird. Die chemisch-analytische Methode ist in diesem Falle empfindlicher als die spektrophotographische. Dies zeigt sich z. B. auch beim Sauerstoff. Auch Sauerstoff absorbiert bei gewöhnlichem Druck die Wellen über 200 $\mu\mu$ nicht merklich, obwohl er durch diese Wellen kräftig ozonisiert wird. Erst bei einem Druck von ca. 100 kg/qcm wird die Absorption im Spektrographen merkbar[2]). Man müßte daher auch bei den beiden Oxyden des Kohlenstoffs, um den wirksamen Strahlenbereich eng zu umgrenzen, die Absorptionsbestimmung bei hohem Gasdruck ausführen.

## IV. Der Einfluß der Feuchtigkeit.

Die seit langer Zeit bekannte Tatsache, daß zahlreiche chemische Prozesse nur bei Anwesenheit einer Spur Feuchtigkeit mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen[3]), ist in neuerer Zeit auch mehrfach bei rein photochemischen Vorgängen festgestellt worden. Zwar üben Spuren von Wasserdampf auf die älteste genauer untersuchte Reaktion der Photochemie — die Chlorwasserstoffbildung — keinen merkbaren Einfluß aus, wie neuerdings Bodenstein und Dux[4]) im Gegensatz zu einer älteren Arbeit von Pringsheim[5]) feststellten. Doch ist ein solcher Einfluß zweifellos vorhanden bei der photochemischen Bildung des Schwefeltrioxyds[6]) bei der Selbstzersetzung der Nitrozellulose[7]) und bei der Beschleunigung des Deakonprozesses durch Licht[8]). Interessant ist, daß bei dem zuletzt genannten Vorgang ein charakteristischer Unterschied zwischen

---

1) Auch für noch kürzere Wellen zeigt das $CO_2$ nach Kreusler (Ann. Phys. 6, 412 (1901) geringe Absorption. Die Zahlen sind für eine absorbierende Schicht von 20,45 cm:

| $\lambda$ | % Absorption |
|---|---|
| 200 | 1,8 % |
| 193 | 4,0 % |
| 186 | 13,6 % |

2) Warburg, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. 1912, 216.

3) Vgl. bes. die Zusammenstellung von Baker, Transactions Chem. Soc. 65, 611 (1894).

4) Bodenstein u. Dux, Ztschr. f. Physikal. Chemie 85, (1913).

5) Wied. Ann. 32, 384 (1887).

6) Coehn u. Becker, Ztschr. physikal. Chemie 70, 106 (1909).

7) Abels Untersuchungen über die Schießbaumwolle II. 25. Berlin 1907.

8) Richardson, Journ. Chem. Soc. 51, 802 (1887).

den verschiedenen Wellenlängen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit besteht; während nämlich das gewöhnliche, durch Glas filtrierte Sonnenlicht nur bei Gegenwart von gesättigtem Wasserdampf die Reaktion beschleunigt, und schon bei sehr unvollkommener Trocknung der Gase wirkungslos wird, übt das kurzwelligere Ultraviolett auch bei scharfer Trocknung der Reaktionsteilnehmer noch katalytische Wirkungen aus [1]).

Daß Feuchtigkeit auch bei der Lichtreaktion des Kohlendioxyds eine Rolle spielen würde, war nach den Beobachtungen mehrerer Forscher wahrscheinlich. So gibt Clausmann [2]) an, daß Kohlenoxyd im Tageslicht durch ozonisierten Sauerstoff in geringem Maße oxydiert werde, und daß Wasserdampf diese Reaktion kräftig beschleunige. Nach Chapman [3]) und seinen Mitarbeitern wird trockenes $CO_2$ durch Ultraviolett bei Atmosphärendruck bis zu 3 % unter teilweiser Ozonbildung gespalten. Die Zersetzung stieg bei Verringerung des Druckes stark an. Feuchtes $CO_2$ dagegen zeigte bei allen Drucken keine Spur von Dissoziation. Es muß jedoch betont werden, daß wir es bei den Versuchen von Chapman wahrscheinlich nicht mit der Wirkung des Lichts allein zu tun haben, sondern daß die Gase infolge der eigenartigen Versuchsanordnung gleichzeitig stillen Entladungen ausgesetzt waren. — Schließlich deuten noch die Versuche von Thiele [4]) über die Katalyse des Kohlenoxydknallgases darauf hin, daß auch diese Lichtreaktion durch Wasserdampf schwach begünstigt wird.

Nach diesen Ergebnissen erschien eine systematische Untersuchung der ganzen Frage erforderlich. Mittels der früher beschriebenen Versuchsanordnung wurde daher zunächst die Dissoziation des Kohlendioxyds geprüft. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4. Die Zahlen der ersten Spalte, die „Bestrahlungszeiten", sind identisch mit den reziproken Strömungsgeschwindigkeiten (vgl. S. 16), sie geben also die Zeit an, die 1 ccm Gas zum Durchströmen gebraucht. Die Spalten II, III und IV enthalten die entsprechenden Dissoziationswerte des vor der Belichtung auf verschiedene Weise behandelten Kohlendioxyds. Die Messungen wurden mit dem Nernst-v. Wartenbergschen Apparat ausgeführt (S. 9).

Die Tabelle lehrt, daß sowohl feuchtes als auch trocknes $CO_2$ durch Licht zerlegt wird. Dies steht im Gegensatz zu den Beob-

1) H. Thiele, Ztschr. Angew. Chemie 32, 2478 (1909).
2) Compt. rend. 150, 1322 (1910).
3) l. c.
4) l. c.

Tabelle 4.

| I<br>Bestrahlungszeit | II<br>Mit Wasserdampf gesättigt | III<br>Mit $H_2SO_4$ getrocknet | IV<br>Mit $H_2SO_4 + P_2O_5$ getrocknet |
|---|---|---|---|
| 0,07 Min. | 0,1 % | — | — |
| 0,17 „ | 0,13 „ | 0,32 % | 0,35 % |
| 0,25 „ | 0,10 „ | 0,40 „ | 0,53 „ |
| 0,34 „ | — | 0,46 „ | 0,72 „ |
| 0,57 „ | 0,08 „ | 0,58 „ | 0,99 „ |

achtungen Chapmans, der bei feuchtem Gas überhaupt keine Zersetzung fand; doch wird das feuchte Gas weniger stark zersetzt als das trockne Gas. Dieses ist z. B. bei der Strömungsgeschwindigkeit 0,57 Min. ungefähr 10 mal stärker dissoziiert als das wasserdampfgesättigte Gas. Nun ist aber die Reaktion bei diesen Zersetzungswerten wegen der kurzen Belichtungsdauer sicher noch nicht zum Stillstand gekommen. Um zu den stationären Endzuständen zu gelangen, wurden die Versuche mit ruhenden Gasen fortgesetzt, weil man diese ja beliebig lange Zeit der Strahlenwirkung aussetzen konnte. Die Resultate enthält Tabelle 5. Das Kohlendioxyd perlte hierbei vor dem Eintritt in das Quarzrohr durch Wasser und belud sich so mit einer der Wassertemperatur entsprechenden Dampfmenge, deren Partialdruck in Spalte VII angeführt ist. Die Gesamtdrucke (Spalte VI) sind berechnet aus den entsprechenden Angaben der Spalten II, III, V und der Temperatur des bestrahlten Raumes, $t = 240^0$.

Tabelle 5.

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck beim Zuschmelzen | Belichtungszeit | Zersetzung | Gesamtdruck während der Belichtung | Partialdruck des Wasserdampfs |
| 1) | 242° | 750 mm | 4 | nicht nachweisbar | ca. 747 mm | ca. 121 mm |
| 2) | 242° | 752 „ | 2h | nicht nachweisbar | 749 „ | 12 „ |
| 3) | 242° | 752 „ | 4h | nicht nachweisbar | 749 „ | 15 „ |

Die Dissoziation des feuchten $CO_2$ ist also selbst nach 4 stündiger Bestrahlung so gering, daß sie sich mit der hier angewandten Analysiermethode nicht nachweisen ließ. Die Grenze der Nachweisbarkeit reichte bis etwa 0,3 %. Da nun früher mittels der Strömungsmethode eine Zersetzung von 0,1 % (Tabelle 4) nachgewiesen wurde, so folgt, daß der photochemische Dauerzustand, das „Gleichgewicht", des feuchten Kohlendioxyds bei Atmosphärendruck und unter den angegebenen Bedingungen zwischen 0,1 % und 0,3 % liegen muß; vorausgesetzt natürlich, daß bei Belichtung des feuchten Gases außer der Bildung von Knallgas keine andere chemische Reaktion auftritt. Bei scharfer Trocknung dagegen liegt der stationäre Zustand des Kohlendioxyds — wie später gezeigt wird — bei etwa 18,4 % Zersetzung.

Für diesen merkwürdigen und großen Unterschied im Verhalten des trocknen und des feuchten $CO_2$ bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten: Zunächst ist die Lage des stationären Zustandes bedingt durch die Geschwindigkeit der Zersetzung und durch die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte. Im stationären Zustand selbst sind beide Geschwindigkeiten einander gleich. Das oben gefundene Resultat würde also erklärt sein, wenn die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Licht durch Wasserdampf stark beschleunigt würde. Außer den erwähnten Versuchen von Clausmann[1]) und Thiele[2]) spricht für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Einflusses noch die Beobachtung von Dixon[3]), daß intensiv getrocknetes Kohlenoxydknallgas beim Durchschlagen elektrischer Funken nicht explodiert.

Daher wurde sowohl feuchtes als trocknes Kohlenoxydknallgas durch die Quarzlampe geleitet und die Mengen des in einer bestimmten Zeit enstandenen Kohlendioxyds gemessen und mit einander verglichen. Ein äquivalentes Gemisch von Knallgas wurde durch Zersetzen von Kohlendioxyd mittels elektrischer Funken gewonnen. Die Kohlensäure wurde einer mit einem Le Rossignolschen Ventil[4]) versehenen Bombe entnommen. Das Gas strich zunächst durch saure Permanganatlösung, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und trat dann in eine 4 cm weite Kugel ein, in welcher zwischen zwei eingeschmolzenen dicken Platindrähten mittels eines Induktors, einer Leydener Flasche und eines Lochunterbrechers ein Funkenspiel unterhalten wurde. Bei einem

1) l. c.
2) l. c.
3) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 38, 2426 (1905).
4) Chemiker-Ztg. S. 220 (1908).

Elektrodenabstand von 3 mm und einem primären Strom von 5 Ampère wurde das Gas selbst bei raschem Strömen bis zu 20 % zersetzt. Hierauf strich das Gasgemisch durch 40 %ige Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure. Das so erhaltene reine Knallgas wurde jetzt vor seinem Eintritt in den Bestrahlungsraum entweder mit Wasserdampf von Zimmertemperatur beladen oder aber mittels Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das so belichtete Gas wurde dann in einem Eudiometer über Quecksilber aufgefangen. Es sei noch bemerkt, daß das Knallgas etwa 3 % Luft enthielt. Die großen Mengen der zu absorbierenden Kohlensäure machten eine häufige Erneuerung der Kalilauge notwendig. Um dies ausführen zu können, ohne Luft in den Apparat zu bringen, hatte die Absorptionsflasche die Gestalt der nebenstehenden Figur 4. Die verbrauchte Kalilauge wurde, nachdem die Hähne 1, 2 und 3 geschlossen waren, durch das Hahnrohr r abgesaugt. Darauf konnte aus dem aufgeschmolzenen Hahntrichter wieder frische Absorptionsflüssigkeit zugelassen werden.

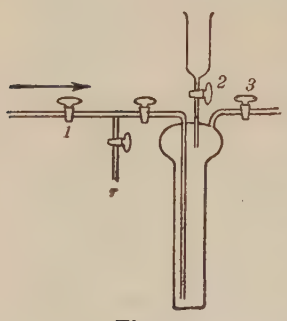

Fig. 4.

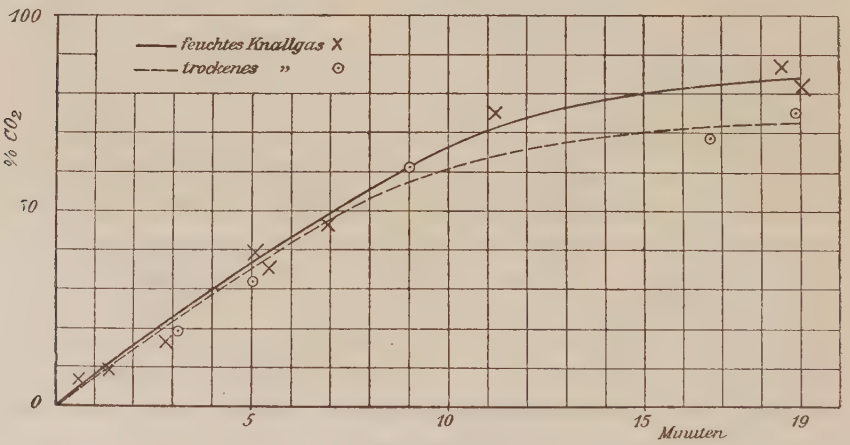

Fig. 5.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Es sind abgetragen auf der Abszissenachse die reziproken Geschwindigkeiten, die den Bestrahlungszeiten proportional sind; auf der Ordinatenachse die Menge des durch die Belichtung entstandenen Kohlendioxyds in Prozenten der gesamten durchgeströmten Gasmenge.

Die Zeichnung läßt erkennen, daß die Geschwindigkeiten, mit denen sich feuchtes und trocknes Knallgas zu Kohlendioxyd vereinigen, von Beginn der Belichtung ab längere Zeit einander gleich sind; schon hieraus folgt, daß der Wasserdampf einen starken Einfluß auf die Geschwindigkeit nicht ausübt. Auch der weitere Verlauf der Kurven deutet darauf hin, daß die stationären Zustände bei beiden Gasen ungefähr zur gleichen Zeit erreicht werden. Es ist daher auf Grund dieser Versuche sehr unwahrscheinlich, daß der erhebliche Unterschied in der Zersetzung des feuchten und trocknen Kohlendioxyds bedingt sei durch einen katalytischen Einfluß des Wassers auf die Gegenreaktion.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit für die geringe Dissoziation des feuchten $CO_2$ ergibt sich aus folgendem: Wasser wird durch ultraviolette Strahlen in seine Komponenten zerlegt[1]). Es ist möglich, daß der so entstehende Wasserstoff mit dem Kohlendioxyd unter Bildung von Ameisensäure bezw. von Formaldehyd reagiert. Beobachtungen über derartige Reaktionen sind auch in der Literatur mehrfach erwähnt. Usher und Priestley[2]) geben an, daß bei Bestrahlung wässeriger Lösungen von Kohlensäure sich Formaldehyd bildet. Nach Stoklasa und Zdobnicky[3]) hingegen tritt bei Belichtung der gleichen Stoffe keine merkbare Reaktion auf.

Berthelot und Gaudechon[4]) fanden, daß aus $CO_2$ und Wasserstoff durch Bestrahlung Formaldehyd entsteht; im Gegensatz hierzu vermochte H. Thiele[5]) beim Belichten von feuchtem Kohlendioxyd und Wasserstoff im geschlossenen Quarzkölbchen keinerlei Reaktion nachzuweisen; ebenso blieb die erwartete Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser aus[6]). Auch Stoklasa und Zdobnicky[3]) erhielten bei Bestrahlung von Kohlensäure und Wasserstoff, wenn dieser nicht mit Überspannung entwickelt wurde, keine Spur Formaldehyd.

Die Widersprüche, in denen diese Angaben zueinander stehen, machten eine neue Prüfung der Frage notwendig. Zunächst wurde untersucht, ob unter den alten Versuchsbedingungen die erwähnten Reaktionen in feuchtem $CO_2$ auftraten. Das Gas wurde einer mit einem Le Rossignolschen Ventil versehenen Bombe entnommen und mit saurer Permanganatlösung gewaschen. Darauf strömte es

1) Coehn u. Grote l. c.
2) Proceedings of the Royal Society (B) 84, 101 (1911). London.
3) Biochem. Ztschr. 30, 433 (1911).
4) Compt. rend. 150, 1692 (1910).
5) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 40, 4914 (1907).
6) Ztschr. f. Angew. Chemie, 22, 2483 (1909).

durch destilliertes Wasser in einem Gefäß, das durch einen außen herumgewickelten Draht elektrisch erwärmt werden konnte. Unmittelbar, nachdem es sich hier mit Wasserdampf beladen, trat das Gas in den Bestrahlungsraum ein und wurde von hieraus in eine kleine Vorlage mit destilliertem Wasser geleitet, in welchem sich etwaige Reaktionsprodukte auflösen mußten. Zur Erkennung des Formaldehyds diente 1) das hochempfindliche Reagenz von Schryver[1]): Zu 10 ccm der zu prüfenden, sehr verdünnten wässerigen Lösung fügt man 2 ccm einer 1 %igen frisch bereiteten und filtrierten Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, dann 1 ccm einer frischen 5 %igen Lösung von Kaliumferricyanid und schließlich 5 ccm konzentrierter Salzsäure. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht sofort eine schöne fuchsinähnliche Färbung. Empfindlichkeit: 1 : 1000000; 2) Feders[2]) alkalische Sulfit-Quecksilberlösung. Aldehyde erzeugen darin einen Niederschlag von grauem Quecksilber. Empfindlichkeit: 1 : 200000.

Tabelle 6 enthält die Ergebnisse. Die Zahlen der Spalten III und IV stimmen nur roh. Das Volumen des $CO_2$ wurde ge-

Tabelle 6.

| I | II | III | IV | | V | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Versuchsdauer | Gesamtvolumen der durchgeströmten Gase | Zusammensetzung | | Reaktion mit der Lösung von | |
| | | | $CO_2$ | $H_2O$-Dampf | Schryver | Feder |
| 1) | 3h | 1560 ccm | 60 % | 40 % | negativ | — |
| 2) | 3h | 1600 „ | 75 „ | 25 „ | — | negativ |
| 3) | 4h | 1650 „ | 60 „ | 40 „ | — | negativ |
| 4) | 6,5h | 3100 „ | 60 „ | 40 „ | negativ | — |

funden aus der Blasenzahl, das des Wasserdampfes aus der Menge des aus der heizbaren Flasche verschwundenen flüssigen Wassers. Die Tabelle lehrt, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen aus Kohlendioxyd und Wasserdampf kein Formaldehyd gebildet wird.

Daß auch Ameisensäure in irgendwie merklicher Menge nicht auftritt, zeigt folgende Tatsache: Das in der Vorlage befindliche mehrere Stunden lang von dem bestrahlten Gasgemisch durchströmte destillierte Wasser färbte sich auf Zusatz von Methylorange schwach gelbrot. Durch zwei Tropfen 1/20 n Sodalösung schlug die Farbe in Gelb um. Da nun neutrale

1) Procedings Royal Soc. 82 (B) 226 (1910).
2) Arch. d. Pharm. 245, 25 (1907).

gelbe Methylorangelösung schon durch Einleiten von gasförmiger Kohlensäure gelbrot gefärbt wird[1]) und die untersuchten Flüssigkeiten natürlich mit Kohlendioxyd gesättigt waren, so rührte die gelbrote Farbe wahrscheinlich nur von dieser Säure her. In der Tat färbte sich eine gleichgroße Menge destillierten Wassers, nachdem sie mehrere Stunden von unbestrahltem $CO_2$ durchströmt worden war, auf Zusatz von Methylorange ebenfalls gelbrot; und wiederum riefen zwei Tropfen von 1/20 n Sodalösung Gelbfärbung hervor.

Im Anschluß hieran wurde nun untersucht, ob eine Reaktion auftritt, wenn man dem Kohlendioxyd an Stelle des Wassers Wasserstoff beimischt; denn, wie schon bemerkt, stehen die in der Literatur hierüber gemachten Angaben miteinander in Widerspruch. Die Anordnung war die alte. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt und mit Palladiumasbest gereinigt. Beide Gase waren schwefelsäuretrocken. Tabelle 7 enthält die Resultate.

Tabelle 7.

| I | II | III | IV | | V | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Versuchsdauer | Gesamtvolumen der durchgeströmten Gase | Zusammensetzung | | Reaktion mit der Lösung von | |
| | | | $CO_2$ | $H_2$ | Schryver | Feder |
| 1) | 1h | 345 ccm | 55 % | 45 % | negativ | — |
| 2) | 2h | 1560 „ | 60 „ | 40 „ | Rosafärbung | — |
| 3) | 2,5h | 1770 „ | 50 „ | 50 „ | — | grauweißer Niederschlag |
| 4) | 4h | 2200 „ | 60 „ | 40 „ | — | grauweißer Niederschlag |
| 5) | 4h | 2050 „ | 40 „ | 60 „ | kräftige fuchsinähnliche Färbung | — |

Aus Versuch 2 und 5 geht unmittelbar hervor, daß Formaldehyd sich gebildet hatte. Versuch 3 und 4 bestätigten dies; denn die Niederschläge, an denen man deutlich eine graue und eine weiße Schicht unterschied, bestanden zum Teil aus elemen-

1) Glaser, Die Indikatoren, S. 27. Wiesbaden 1901.

tarem Quecksiber. Sie wurden abfiltriert, etwas ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem engen, einseitig geschlossenen Röhrchen erhitzt. Es bildete sich ein spiegelnder Metallbeschlag und ein gelblich weißes Sublimat. Die Niederschläge bestanden also zum Teil aus Quecksilber und einem seiner Salze.

Durch die Einwirkung des Lichts auf Kohlendioxyd und Wasserstoff ensteht daher Formaldehyd. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Es ist also durch die Versuche der Tabelle 6 mit Sicherheit bewiesen, daß der große Unterschied des feuchten und des trocknen $CO_2$ hinsichtlich der Zersetzung nicht dadurch bedingt ist, daß der Wasserdampf das Kohlendioxyd unter Bildung von Formaldehyd oder Ameisensäure angreift. Daher ist es äußerst wahrscheinlich, daß das Kohlendioxyd bei Gegenwart von Wasserdampfspuren — abgesehen von der geringen Dissoziation von 0,1 % — überhaupt nicht verändert wird. Es war unwahrscheinlich, aber immerhin bestand die Möglichkeit, daß andere Produkte als Formaldehyd und Ameisensäure bei der Bestrahlung von feuchtem $CO_2$ entstehen konnten. Da eine chemische Prüfung aus Mangel irgendeines Anhaltspunktes schlecht möglich, es anderseits aber sehr wahrscheinlich war, daß solche Reaktionen mit Änderungen des ursprünglichen Volumens verknüpft waren, so sollte geprüft werden, ob feuchtes $CO_2$ beim Bestrahlen sein Volumen änderte.

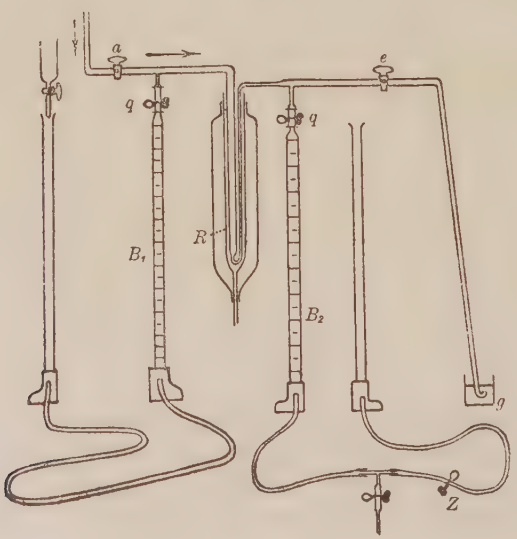


Fig. 6.

Ein in der Hempelschen Bürette $B_1$ (vgl. Fig. 6) genau abgemessenes Volumen feuchten Kohlendioxyds wurde langsam durch das Bestrahlungsgefäß R der Quecksilberlampe geleitet und darauf in einer zweiten Hempelschen Bürette $B_2$ aufgefangen. Durch Vergleich des aus der ersten Bürette verschwundenen Volumens mit der in der zweiten Bürette aufgefangenen Gasmenge konnte so eine etwaige durch das Licht bewirkte Volumenänderung festgestellt werden. Als Bürettensperrflüssigkeit diente wegen ihres geringen Absorptionskoeffizienten[1]) für $CO_2$ konzentrierte Kochsalzlösung. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Nachdem die Meßrohre $B_1$ und $B_2$ mit Sperrflüssigkeit bis an die Quetschhähne $q_1$ und $q_2$ gefüllt waren, wurden diese geschlossen. Darauf wurde von a aus Kohlendioxyd in den Apparat eingeleitet. Die aus dem Reaktionsrohr R und den anschließenden Rohrleitungen verdrängte Luft entwich durch das Wasser des Gefäßes g. Nun wurde Hahn e geschlossen und durch Öffnen von $q_1$ die Bürette $B_1$ mit $CO_2$ angefüllt, worauf a und $q_1$ wieder geschlossen wurden. Jetzt wurde die Lampe gezündet, durch Öffnen von e Luftdruck im Apparat hergestellt und dann e wieder geschlossen. Jetzt stellte man bei jeder der beiden Büretten durch Abgießen oder Zugabe von Flüssigkeit die Niveaus im offenen und geschlossenen Schenkel auf gleiche Höhe ein, sodaß beim Öffnen der Quetschhähne $q_1$ und $q_2$ alle 4 Menisken ihre Lage nicht veränderten, da ja auch im Bestrahlungsrohr Luftdruck herrschte. Um nun das Gas von $B_1$ durch die Lampe nach $B_2$ treiben zu können, war bei der zweiten Bürette in den Verbindungsschlauch von Meßgefäß und Niveaurohr ein T Stück mit regulierbarem Quetschhahn z eingeschaltet, durch welches Sperrflüssigkeit mit beliebiger Geschwindigkeit abgelassen werden konnte. Dadurch wurde das Gas aus $B_1$ nach $B_2$ gesaugt. Da die Absorption des Kohlendioxyds vom Druck abhängt, so wurde dafür gesorgt, daß während des ganzen Versuchs bei jeder der beiden Büretten die Sperrflüssigkeit im offenen und geschlossenen Schenkel immer gleich hoch stand. Dies erreichte man dadurch, daß man auf das Niveaurohr von $B_1$ einen Hahntrichter aufsetzte, durch den gerade soviel Flüssigkeit zutropfte, daß die Menisken in beiden Schenkeln sich stets gleich schnell und in gleicher Höhe bewegten. Eine solche Regulierung war natürlich nur bei der Bürette $B_1$ nötig. Bei der zweiten Bürette jedoch zeigte sich, daß die Sperrflüssigkeit aus dem offenen Schenkel rascher abfloß als aus dem geschlossenen,

1) Mackenzie, Wied. Ann. 1, 438 (1877).

offenbar, weil die Kapillare den Druckausgleich erschwerte. Durch Anbringen des regulierbaren Quetschhahns z konnten die Menisken auf gleicher Höhe erhalten werden. — Auf diese Weise wurde das Gas langsam durch die Lampe gesaugt, und zwar dauerte ein Versuch etwa 3 Stunden, während welcher Zeit 60—70 ccm Gas von $B_1$ nach $B_2$ übergeführt wurden. Die Messungen ergaben gut übereinstimmende Zahlen. Bei Kontrollversuchen, bei denen die Lampe nicht brannte, schwankten die Abweichungen zwischen den in $B_1$ verschwundenen und den in $B_2$ aufgefangenen Gasvolumina zwischen = ± 0,2 %; bei den eigentlichen Versuchen mit brennender Lampe betrugen diese Abweichungen ± 0,3 %. Das Resultat dieser Versuche ist also, daß feuchtes $CO_2$ beim Bestrahlen sein Volumen nicht in irgendwie bemerkenswerter Weise ändert.

Die Ergebnisse der bisher über den Feuchtigkeitseinfluß angestellten Versuche sind also, zusammengefaßt, diese:

1) Feuchtes Kohlendioxyd wird weniger stark zersetzt als trocknes. Der stationäre Zustand liegt bei jenem zwischen 0,1 und 0,3 % Zersetzung, bei diesem unter denselben Versuchsbedingungen bei etwa 18 %.

2) Die Ursache hierfür liegt weder in der Beschleunigung der Gegenreaktion durch Feuchtigkeit, noch darin, daß Wasserdampf mit Kohlensäure Formaldehyd oder Ameisensäure bildet.

3) Wasserstoff und Kohlendioxyd bilden in sehr geringem Maße Formaldehyd.

4) Feuchtes Kohlendioxyd ändert sein Volumen beim Bestrahlen nicht in irgendwie bemerkenswerter Weise.

Der Wasserdampf erscheint also hier in der Rolle eines typischen Katalysators, insofern wenigstens, als er sich scheinbar nicht an der Reaktion beteiligt und sich unverändert in den Reaktionsprodukten wieder vorfindet. Auf der anderen Seite jedoch unterscheidet sich seine Wirksamkeit prinzipiell von der eines gewöhnlichen Katalysators: Während dieser das chemische Gleichgewicht nicht zu ändern vermag, ist dies bei jenem in ganz ausgesprochenem Maße der Fall. Man muß daher sagen, daß bei photochemischen Reaktionen ein Katalysator, also ein Körper, der die Reaktion beeinflußt und sich doch unverändert in den Reaktionsprodukten vorfindet, auf die Lage des stationären Endzustandes oder photochemischen Gleichgewichts einen starken Einfluß ausüben kann. Der Mechanismus seiner Wirksamkeit dürfte entweder in einer Änderung der Absorptionsverhältnisse oder in der intermediären Bildung unbeständiger Zwischenverbindungen zu suchen sein.

## V. Die Dissoziation des Kohlendioxyds bei verschiedenen Drucken.

Nachdem der Einfluß der Feuchtigkeit erkannt war, wurde nur noch mit sehr stark getrocknetem $CO_2$ gearbeitet; und zwar sollte zunächst geprüft werden, ob sich im Licht bei immer länger dauernder Bestrahlung ein bei meßbaren Konzentrationen unzersetzten Kohlendioxyds liegender stationärer Zustand einstellt, und dann sollte die Abhängigkeit dieses photochemischen Gleichgewichts vom Druck genauer untersucht werden. Die Versuche wurden mit ruhenden Gasen ausgeführt, derart, daß letztere in zugeschmolzenen Quarzröhren belichtet wurden. Die Mengen Kohlendioxyd, mit denen diese Röhren gefüllt wurden, und damit also auch die Drucke, unter denen das Gas während der Belichtung stand, ließen sich nach dem in Kap. 1 beschriebenen Verfahren variieren. Um den Einfluß der Feuchtigkeit auszuschalten, wurde das Kohlendioxyd so stark als möglich getrocknet, und deshalb die Geschwindigkeit, mit der es über Phosphorpentoxyd strömte, so gering als möglich gewählt. Bis die Luft aus einem etwa 60 ccm fassenden Quarzrohr verdrängt war, verstrichen mindestens 48 Stunden. Die Quarzröhren wurden vor jedem Versuch mit konzentrierter Salpetersäure und mit sorgfältig unter Verwendung eines Quarzkühlers destilliertem Wasser gereinigt und schließlich durch starkes Erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten von phosphorpentoxydtrockner Luft von Feuchtigkeit befreit.

Die Tabellen 8—12 enthalten die Resultate der bei vier verschiedenen Drucken ausgeführten Belichtungen. Tabelle 8 zunächst zeigt die Dissoziation des Kohlendioxyds bei verschieden langer Bestrahlungszeit.

Tabelle 8.

| Versuchs-nummer | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck | Belichtungs-zeit | Zersetzungsgrad |
|---|---|---|---|---|
| 1) | 240,4° | 757 mm | 69 min. | 10,7 % |
| 2) | 241,4° | 750 „ | 90 „ | 13,5 „ |
| 3) | 236,4° | 748 „ | 120 „ | 16,66 „ |
| 4) | 234,4° | 752 „ | 180 „ | 17,05 „ |
| 5) | 237,4° | 748 „ | 180 „ | 17,50 „ |
| 6) | 235,9° | 740 „ | 240 „ | 18,43 „ |
| 7) | 238,4° | 751 „ | 270 „ | 16,26 „ |
| 8) | 236,4° | 754 „ | 300 „ | 16,40 „ |

Man erkennt aus der Tabelle zunächst, daß die Zersetzung des Kohlendioxyds mit der Zeit der Belichtung anwächst und dann, nach etwa zweistündiger Bestrahlung, einen konstanten Wert annimmt, der sich auch bei immer größer werdender Belichtungsdauer nicht mehr ändert. Das photochemische Gleichgewicht des Kohlendioxyds ist also nach zweistündiger Bestrahlung erreicht. Die Schwankungen der Zersetzungswerte rühren — wie besondere Versuche zeigten, (vgl. Tabelle 5) — von Schwankungen der erreichten Trocknung her. Diesem Feuchtigkeitseinfluß sind auch in der Hauptsache die Abweichungen zuzuschreiben, welche die in jeder der drei folgenden Tabellen enthaltenen Versuche untereinander aufweisen.

Tabelle 9.

| I | II | | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Versuchs-nummer | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck | Belichtungs-zeit | Zersetzungsgrad |
| 1) | 14,5° | 756 mm | 2h | 7,01 % |
| 2) | 14,5° | 756 „ | 4h | 5,06 „ |
| 3) | 12,5° | 760 „ | 4,5h | 5,75 „ |
| 4) | 12,5° | 760 „ | 3h | 6,41 „ |

Tabelle 10.

| Versuchs-nummer | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck | Belichtungs-zeit | Zersetzungsgrad |
|---|---|---|---|---|
| 1) | 15° | 164 mm | 2h | 24,70 % |
| 2) | 16,3° | 164 „ | 3h | 21,40 „ |
| 3) | 19° | 160 „ | 4h | 28,40 „ |
| 4) | 13° | 160 „ | 4h | 30,70 „ |
| 5) | 17° | 162 „ | 5h | 24,80 „ |
| 6) | 17° | 162 „ | 2,5h | 28,60 „ |
| 7) | 17° | 160 „ | 2h | 29,50 „ |
| 8) | 15,3° | 158 „ | 2h | 27,80 „ |
| 9) | 15,3° | 160 „ | 2h | 30,60 „ |

Tabelle 11 enthält die Versuche bei niedrigsten Drucken. Bei diesen Versuchen wurde die Genauigkeit der Analysen schon etwas durch die Kleinheit der Gasmengen beeinträchtigt.

Tabelle 11.

| I Versuchs-nummer | II Temperatur beim Zuschmelzen | II Druck beim Zuschmelzen | III Belichtungs-zeit | IV Zersetzungsgrad |
|---|---|---|---|---|
| 1) | 15° | 47 mm | 2h | 27,5 % |
| 2) | 9° | 46 „ | 2h | 33,3 „ |
| 3) | 15° | 47 „ | 2h | 34,6 „ |
| 4) | 15° | 47 „ | 3h | 30,1 „ |
| 5) | 10° | 39 „ | 3,5h | 34,9 „ |
| 6) | 12° | 47 „ | 4,5h | 29,0 „ |

Die folgende Tabelle 12 bringt die Abhängigkeit der Zersetzung vom Druck zur Anschauung, und zwar sind die Zahlen der Spalten II und IV gleich den Mittelwerten aus den entsprechenden Zahlen der Tabellen 8—11.

Tabelle 12.

| I Versuchsreihe | II Temperatur beim Zuschmelzen | II Druck beim Zuschmelzen | III Gesamtdruck während der Belichtung | IV Zersetzungsgrad |
|---|---|---|---|---|
| Reihe I | 13,5° | 757 mm | 1397 mm | 6,06 % |
| „ II | 236,5° | 749 „ | 818 „ | 17,06 „ |
| „ III | 16,1° | 161,1 „ | 325 „ | 27,39 „ |
| „ IV | 12,7° | 45,5 „ | 94,7 „ | 31,60 „ |

Die Zahlen der Spalte III, die Gesamtdrucke während der Belichtung, sind berechnet aus den danebenstehenden Angaben der Spalten II und IV sowie aus der Temperatur des Reaktionsraumes $t = 240°$. Am Beispiel der Versuchsreihe II sei die Berechnungsart erläutert: Nach der allgemeinen Gasgleichung ist

$$\frac{p}{1+\alpha t} = \frac{p_0}{1+\alpha t_0} \text{ und daher } \frac{p}{1+\alpha 240} = \frac{749}{1+\alpha 236{,}5}$$

also $p = 753{,}8$ mm. Dies ist also der Druck, der im Quarzrohr herrschen würde, wenn keine Zersetzung eingetreten wäre. Nach der Gleichung $2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$ würde der Druck bei völliger, d. h. 100 %iger Dissoziation um die Hälfte des ursprünglichen Wertes anwachsen. Da hier die Zersetzung 17,06 % beträgt, so hat man anzusetzen:

$$\frac{100\ \%}{0{,}5} = \frac{17{,}06\ \%}{x};\ x = 0{,}085.$$

Der Druck wird also um

$$0{,}085 \cdot 753{,}8 = 64{,}07 \text{ mm}$$

anwachsen und daher betragen:

$$753{,}8 + 64{,}07 = 818 \text{ mm}.$$

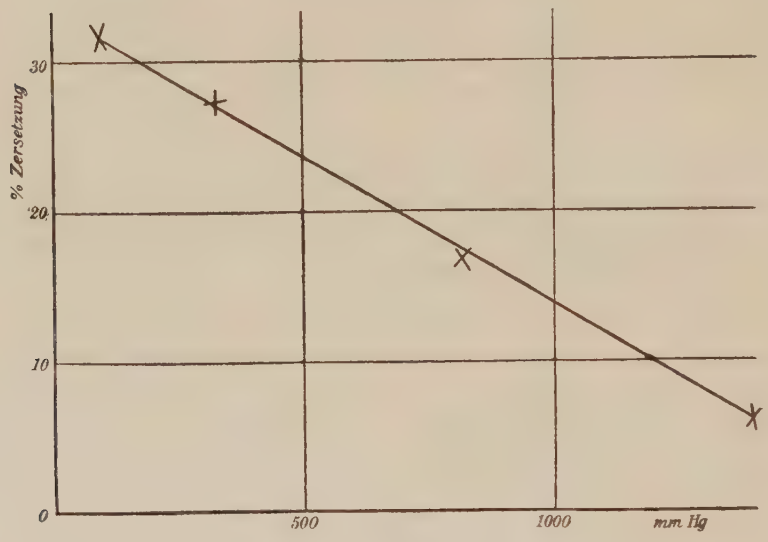


Fig. 7.

Aus Tabelle 12 geht hervor, daß die Zersetzung mit abnehmendem Druck stark zunimmt. Trägt man Druck und Dissoziation in ein Diagramm ein, und zwar die Drucke als Abszissen, die Zersetzungsgrade als Ordinaten, so erkennt man (Fig. 7), daß die Endpunkte der Ordinaten auf einer geraden Linie liegen. Die Zersetzung des Kohlendioxyds ändert sich also innerhalb des Intervalls von 1,8 bis 0,1 Atmosphären umgekehrt proportional dem Druck — oder der Konzentration des Kohlendioxyds. Dies bedeutet aber, daß die Dissoziation bei Verringerung des Drucks nicht in dem vom Massenwirkungsgesetz geforderten Maße ansteigt. Am deutlichsten geht dies aus folgender Berechnung hervor: Für die Reaktion $2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$ ergibt sich $K_c$, die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, bezogen auf Konzentrationen, aus der Gleichung [1])

1) Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. S. 713.

$$K_c = \frac{P}{RT} \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}$$

in welcher P den Gesamtdruck im Gleichgewicht und x den Dissoziationskoeffizienten bedeutet. Tabelle 12 enthält sämtliche zur Berechnung von $K_c$ nötigen Daten. K muß also — so erfordert es das Massenwirkungsgesetz — bei allen Drucken gleichgroß sein.

Tabelle 13.

| Versuchsreihe | P in Atmosphären | $K_c$ |
|---|---|---|
| I | 1,838 | $0{,}54 \cdot 10^{-5}$ |
| II | 1,076 | $8{,}50 \cdot 10^{-5}$ |
| III | 0,4277 | $17{,}43 \cdot 10^{-5}$ |

Tabelle 13 zeigt, daß diese Bedingung nicht entfernt erfüllt ist. Vielmehr wächst K im Bereich von 1,8 bis 0,4 Atmosphären in einem die Versuchsfehler übersteigenden Maße an — ein Zeichen dafür, daß die Zersetzung in viel stärkerem als dem vom Massenwirkungsgesetz geforderten Grade ansteigt. Versuchsreihe IV ist aus dem auf S. 31 bezeichneten Grunde in diese Tabelle nicht mit aufgenommen. Rechnet man den Wert $K_c$ für diese Reihe nach den in Tabelle 12 enthaltenen Angaben aus, so erhält man $K_c = 8{,}62 \cdot 10^{-5}$. Es scheint also, daß bei kleineren Drucken als 0,4 Atmosphären das Anwachsen der Zersetzung mit abnehmendem Druck sich wieder etwas verlangsamt.

In ähnlicher Weise, wie dies hier geschehen, ist die Frage, ob das Massenwirkungsgesetz für das photochemische Gleichgewicht Gültigkeit besitzt, schon früher an zwei anderen Lichtreaktionen geprüft worden, nämlich am Schwefeltrioxyd[1]) und am Wasserdampf[2]). Bei der Untersuchung der Schwefeltrioxydbildung konnte in der Tat eine Gleichgewichtskonstante erhalten werden, die — selbst bei großer Variation des Verhältnisses der Ausgangsgase $SO_2$ und $O_2$ — ohne einen Gang zu zeigen, ihren Wert behielt. Nicht so sicher bewiesen ist die Existenz einer Gleichgewichtskonstanten für die Zersetzung des Schwefeltrioxyds; denn zunächst ist die Zahl der hierüber angestellten Versuche, die übrigens bei den Eigenschaften des $SO_3$ nicht unerhebliche Schwierigkeiten boten,

1) Coehn u. Becker, l. c.
2) Coehn u. Grote, l. c.

ziemlich gering; und zweitens scheint die Konstante einen Gang zu zeigen, indem ihr Wert mit der Verringerung der Konzentration des $SO_3$ etwas anwächst. — In ausgesprochenem Maße tritt dieses Anwachsen der Konstanten mit Verringerung der Gaskonzentration bei dem Zerfall des Wasserdampfs in Erscheinung. Demnach herrschen bei dieser Reaktion ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Kohlendioxydspaltung. Auf beide Vorgänge ist, im Gegensatz zur Schwefeltrioxydbildung, das Massenwirkungsgesetz nicht anwendbar; vielmehr gilt sowohl für die Wasserdampf- als für die Kohlendioxydzersetzung im Licht die Beziehung, daß die Dissoziation umgekehrt proportional dem Gesamtdruck erfolgt.

## VI. Über Ozonbildung bei der $CO_2$-Zerlegung.

Fr. Fischer und Brähmer [1]) haben gefunden, daß bei 270° im Licht der Quecksilberquarzlampe aus Sauerstoff kein Ozon entsteht. Nun herrschte im Bestrahlungsraum der hier benutzten Quecksilberlampe eine Temperatur von 240°; obwohl es unwahrscheinlich war, daß bei dieser Temperatur Ozon existenzfähig sein konnte, wurde diese Frage dennoch geprüft, und zwar noch bevor die im vorigen Kapitel beschriebenen Versuche angestellt wurden. $CO_2$ wurde also mit geringer Geschwindigkeit durch die brennende Lampe geleitet. Unmittelbar nach Verlassen des Lichtfeldes trat das Gas in eine gekühlte Kapillare ein und kam dann mit dem Reagens in Berührung. Als solches diente Tetrabasenpapier [2]), das zwar etwas unempfindlicher, dafür aber zuverlässiger ist als die Jodkaliumstärkereaktion. Das Resultat war inbezug auf die Anwesenheit von Ozon negativ. — Erst jetzt wurden die im vorigen Kapitel beschriebenen Versuche mit ruhenden Gasen ausgeführt. Hierbei wurde zufällig die Beobachtung gemacht, daß das bei einem Druck von nahezu 2 Atmosphären belichtete Kohlendioxyd einen geringen Ozongehalt aufwies, der zunächst nur an dem Geruch des beim Abbrechen einer Kapillare aus dem Quarzrohr strömenden Gases erkannt wurde, bei einem zweiten Versuch indes auch mittels der Jodkaliumstärkereaktion unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte. Auch mit reinem Sauerstoff gefüllte Quarzröhren erwiesen sich nach mehrstündiger Bestrahlung bei 240° als ozonhaltig. Obwohl sich die Mengen von Ozon als sehr gering herausstellten, ist somit doch die Tatsache erwiesen, daß Ozon im ultravioletten Licht

1) Ber. dtsch. Chem. Ges. 38, 2633 (1905).
2) Arnold u. Mentzel, Ber. dtsch. Chem. Ges. 35, 1324 u. 2900 (1902).

selbst noch bei 240° beständig ist. — Das negative Resultat des zuerst erwähnten Versuches mit strömendem $CO_2$ ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Gas, auch bei geringer Strömungsgeschwindigkeit, den Strahlen doch zu kurze Zeit ausgesetzt ist, um stark zersetzt zu werden und so eine nachweisbare Menge Ozon liefern zu können.

Es wurde nun versucht, die kleinen, in den zugeschmolzenen Quarzröhren enthaltenen Ozonmengen auch quantitativ zu bestimmen. Hierzu erwies sich die folgende Methode als brauchbar: Das etwa 3 cm breite, oben offene Glasrohr g (Fig. 8) lief unten in die etwa 0,5 cm enge, dickwandige Röhre e aus und trug seitwärts, wenige Zentimeter unter dem oberen Rande, ein Ansatzrohr a. Das Gefäß wurde zunächst mit neutraler $^1/_5$ n Kaliumjodidlösung etwa bis zur Hälfte angefüllt. Dann wurde über den oberen Rand von g ein Gummischlauch s gestreift, der so eng war, daß sein freies, nicht auf dem Rohr sitzendes Ende, das nur 2 cm weite Quarzrohr q noch fest und luftdicht umschloß. Dieses Quarzrohr, das mit dem ozonhaltigen Gasgemisch gefüllt und an beiden kapillaren Enden zugeschmolzen war, wurde jetzt durch vorsichtige drehende Bewegung in das Glasrohr g eingeführt; und zwar so tief, daß die untere Kapillare der Quarzröhre fast ganz in das enge dickwandige Rohr e eintauchte. Diese Kapillare war vorher an einer Stelle leicht eingeritzt worden. Der Gummischlauch s, sowie der Spielraum zwischen Quarzröhreund Glasgefäß gestatteten, daß man den oberen Teil des Quarzrohres etwas seitwärts biegen konnte; dadurch brach die Kapillare in dem engen Rohr e ab. Je nach dem Druck des Gases trat dieses entweder aus dem Quarzrohr aus, oder es drang Flüssigkeit ein. Nun saugte man vorsichtig von a aus mit der Pumpe, sodaß das Gas langsam, in einzelnen Blasen, durch die Absorptionsflüssigkeit perlte. Sobald die Hauptmenge des Gases herausgesaugt war, wurde die Pumpe abgestellt und durch das Rohr a Luft in das Gefäß gelassen, wodurch die Flüssigkeit in das evakuierte Quarzrohr gedrückt wurde und hier noch mehr Gas absorbierte. Um auch die letzten Gasreste noch durch die Flüssigkeit zu treiben, wurde jetzt von

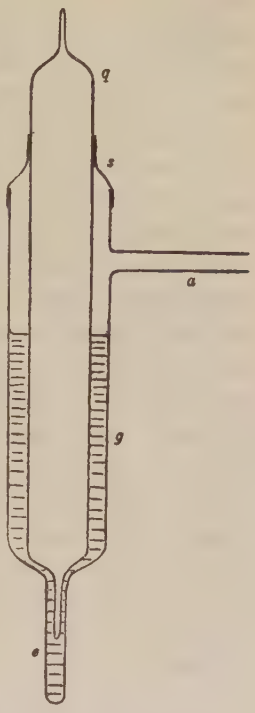

Fig. 8.

neuem gesaugt und gleichzeitig die obere, bisher geschlossene Kapillare des Quarzrohres durch Abbrechen geöffnet. Die dadurch eindringende Luft drängte dann sämtliches Gas durch die Flüssigkeit aus dem Rohr heraus. Sodann wurde die Pumpe wieder abgestellt, der Gummischlauch von dem Glasgefäß abgestreift, und das Quarzrohr herausgenommen. Dieses wurde in einem Becherglas sorgfältig außen und innen mit destilliertem Wasser gespült, und zu der Spülflüssigkeit im Becherglas auch der Inhalt des Glasgefäßes g gegossen. Zu dieser Lösung fügte man dann die äquivalente Menge einfach normaler Schwefelsäure und einige Tropfen Stärkelösung von konstanter Konzentration, und titrierte das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{50}$ n Thiosulfatlösung. Die Analyse erfolgte stets unmittelbar nach der Belichtung, sodaß zwischen jener und dem Ende der Bestrahlung höchstens 3 Minuten verstrichen. Bei den Versuchen, bei denen im Reaktionsraum höhere Temperatur herrschte, wurden die Quarzröhren nach dem raschen Herausnehmen aus der Lampe sofort in ein bereit gehaltenes Gefäß mit kaltem Wasser getaucht und gekühlt.

Tabelle 14 gibt einen Überblick über die bei den verschiedenen Drucken vorhandenen Ozonmengen. Die unter V angeführten Volumina nach der Belichtung sind unter Zuhülfenahme der Tabelle 12 (S. 32) berechnet. In Tabelle 12 ist ja unter IV angegeben, wie groß der Zersetzungsgrad im Mittel für jede der vier Versuchsreihen ist. Hieraus, sowie aus dem bekannten Volumen vor der Belichtung (Tabelle 14, IV) läßt sich das entsprechende Volumen nach der Belichtung, also nach beendigter Zersetzung, berechnen.

Tabelle 14.

| I | II | | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsreihe | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck beim Zuschmelzen | Volumen der Quarzröhre | Volumen vor Belichtung reduziert | Volumen nach Belichtung reduziert | ccm $^1/_{50}$ n Thiosulfat | ccm Ozon | Volumen % Ozon |
| I | 13° | 734 mm | 62 ccm | 57,17 ccm | 58,88 ccm | 0,139 | 0,031 | 0,052 % |
| I | 14° | 736 „ | 60,60 „ | 55,70 „ | 57,37 „ | 0,109 | 0,024 | 0,042 „ |
| II | 240° | 752 „ | 60,04 „ | 31,61 „ | 34,29 „ | 0,090 | 0,017 | 0,058 „ |
| III | 15° | 155 „ | 60,05 „ | 11,61 „ | 13,22 „ | 0,050 | 0,010 | 0,075 „ |
| IV | 14,4° | 44 „ | 60,40 „ | 3,32 „ | 3,84 „ | 0 | 0 | 0 „ |

Die drei letzten Spalten der Tabelle lassen erkennen, daß die Ozonmengen sehr gering sind. Selbst bei den Versuchen mit dem höchsten Druck ist die verbrauchte Menge der $^1/_{50}$ n Thiosulfatlösung nur wenig größer als $^1/_{10}$ ccm. Bei Versuchsreihe IV, bei welcher der kleinste Druck herrschte, war kein Ozon nachweisbar.

Man kann nun außer den in der letzten Spalte enthaltenen Volumenprozenten — also dem Verhältnis des Ozons zur insgesamt vorhandenen Gasmenge — auch noch das Verhältnis des Ozons zum Sauerstoff allein berechnen; d. h. man kann ermitteln, in welchem Prozentsatz der bei der Kohlendioxydspaltung freigewordene Sauerstoff ozonisiert worden ist. Dazu muß man die in dem Gasgemisch vorhandene Sauerstoffmenge kennen. Diese ergibt sich aber aus der Menge des ursprünglich vor der Belichtung vorhandenen Kohlendioxyds und aus der Größe der Zersetzung. Die Menge des Kohlendioxyds ergibt sich aus dem Volumen der Quarzröhre, sowie aus Druck und Temperatur beim Zuschmelzen; und die Größe der Zersetzung ist ebenfalls für jeden Druck bekannt (Tabelle 12). In dieser Weise sind Versuch 1 bis 4 der Tabelle 15 berechnet. Es entstand nun sofort die weitere Frage: Wird der bei der Spaltung des Kohlendioxyds entstehende Sauerstoff in genau demselben Maße ozonisiert wie reiner, elementarer Sauerstoff? Zur Entscheidung wurden einige Quarzröhren unter genau den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen wie bei den Kohlensäure-Versuchen mit reinem Sauerstoff gefüllt und belichtet. Der aus Kalilauge elektrolytisch entwickelte und mit erwärmtem 50%igem Palladiumasbest gereinigte Sauerstoff wurde genau wie das Kohlendioxyd intensiv getrocknet. Die Versuche mit reinem Sauerstoff sind ebenfalls in Tabelle 15 und zwar unter den Nummern 5—7 verzeichnet. Ein Vergleich der Versuche 1—4 mit den Versuchen 5—7 lehrt, daß der bei der Dissoziation des Kohlendioxyds im Licht frei werdende Sauerstoff sich etwas stärker ozonisiert, als reiner elementarer Sauerstoff. Während bei jenem die Ozonisierung im Mittel 1,99% erreicht, bleibt sie bei diesem unter den gleichen Versuchsbedingungen bei etwa 0,51% stehen.

Diese Tatsache kann auf folgende Weise erklärt werden: Die erste Phase der Ozonbildung aus Sauerstoff ist die, daß das $O_2$-Molekül in die beiden Atome dissoziiert. Nun ist — z. B. von der Messung der Gasdichte bei sehr hohen Temperaturen her — bekannt, einen wie großen Widerstand das Sauerstoffmolekül dieser Spaltung entgegensetzt. Das $CO_2$-Molekül hingegen ist durch Licht sowohl wie durch hohe Temperatur viel leichter spaltbar. Wenn

Tabelle 15.

| I | II | | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck beim Zuschmelzen | Volumen vor Belichtung reduziert | Gewicht des $CO_2$ | Gewicht des $O_2$ | Verbrauchte $^1/_{50}$ n Thiosulfatlösung | mg Ozon | Aus 100 g $O_2$ sind entstanden g Ozon |
| 1) | 13° | 734 mm | 57,17 ccm | 112,30 mg | 2,474 mg | 0,139 ccm | 0,067 | 2,71 % |
| 2) | 14° | 736 „ | 55,70 „ | 109,40 „ | 2,410 „ | 0,109 „ | 0,052 | 2,16 „ |
| 3) | 240° | 752 „ | 31,61 „ | 62,08 „ | 3,850 „ | 0,090 „ | 0,043 | 1,12 „ |
| 4) | 15° | 155 „ | 11,61 „ | 22,80 „ | 2,27 „ | 0,050 „ | 0,022 | 0,97 „ |
| 5) | 12° | 738 „ | 57,62 „ | — | 82,338 „ | 0,540 „ | 0,259 | 0,31 „ |
| 6) | 14° | 736 „ | 57,20 „ | — | 81,730 „ | 1,17 „ | 0,561 | 0,69 „ |
| 7) | 14° | 737 „ | 57,20 „ | — | 81,730 „ | 0,89 „ | 0,427 | 0,52 „ |

nun die Dissoziation nach der Gleichung $CO_2 = CO + O$ vor sich ginge, so müßten sich — unter gleichen Versuchsbedingungen — im Kohlendioxyd weit mehr O-Atome bilden als im Sauerstoff, weil ja das $CO_2$-Molekül viel leichter spaltbar ist als das $O_2$-Molekül. Folglich könnte auch die Zahl der aus den O-Atomen sich bildenden Ozonmoleküle im Kohlendioxyd größer sein als im Sauerstoff.

Es war noch eine andere Erklärung möglich. Chapman und seine Mitarbeiter[1]) erhielten nämlich bei Bestrahlung von Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen äußerst ozonreiche Gemenge. Sie fanden z. B. für eine Mischung, die ursprünglich aus 51,31 % CO und 48,69 % $O_2$ bestand, nach 14 Minuten langem Exponieren die Zusammensetzung

$O_3$ 22,9 %
$O_2$ 16,4 %
CO 46,8 %
$CO_2$ 13,9 %

d. h. aber, von dem ursprünglich vorhandenen Sauerstoff hatten sich nicht weniger als etwa 60 % in Ozon umgewandelt: reiner, nicht mit CO vermischter Sauerstoff dagegen ozonisierte sich nur zu 3,5 %. Demnach würde also die Ozonisierung des Sauerstoffs durch die bloße Anwesenheit von CO oder von $CO_2$, das ja sofort bei der Reaktion entsteht, ungeheuer stark erhöht. Als Ursache

1) l. c.

dieses überaus merkwürdigen Ergebnisses vermutete Chapman u. a., daß die beiden Oxyde des Kohlenstoffs einen günstigen Einfluß auf die Stabilität des Ozons ausübten, etwa dadurch, daß sie dieses vor der Zerstörung durch Wärme oder Licht schützten. Die erste Möglichkeit widerlegte Chapman [1]) in einer späteren Arbeit selbst. Er fand, daß Kohlenoxyd und Kohlendioxyd im Dunkeln den Ozonzerfall bei 100° weder hemmen noch beschleunigen. — Die zweite Möglichkeit war, daß die beiden Oxyde des Kohlenstoffs die in der Strahlung der Quecksilberlampe stets vorhandenen desozonisierenden Strahlen stark absorbierten, und dadurch den Ozonzerfall stark herabminderten.

Diese Annahme hat Chapman experimentell nicht geprüft. Wenn sie richtig war, so mußte z. B. Kohlendioxyd, dem Sauerstoff beigemengt, dessen Ozonisierung stark erhöhen [2]). Deshalb wurden hier einige Versuche mit solchen Kohlendioxydsauerstoffmischungen angestellt, und zwar befanden sich die Gase wiederum in zugeschmolzenen Quarzröhren, deren Inhalt nach der Belichtung auf Ozon geprüft wurde. Die Gase wurden in der früher beschriebenen Weise hergestellt, gereinigt, scharf getrocknet und strömten gemeinsam durch das zu füllende Quarzrohr, bis die Luft verdrängt war. Um die ungefähre Zusammensetzung des Gemisches zu kennen, wurden die Gase hinter der Quarzröhre in einem Eudiometer über Quecksilber aufgefangen und analysiert. Vor die Quarzröhre war noch ein nahezu gleichgroßes Glasrohr geschaltet, welches gleichzeitig mit der Quarzröhre zugeschmolzen, und dessen Inhalt ebenfalls analysiert wurde. Das Mittel aus den Analysen des Glasrohr- und Eudiometerinhalts konnte dann als Zusammensetzung des im Quarzrohr belichteten Gasgemisches angesehen werden; denn die Strömungsgeschwindigkeit der beiden Gase war während der ganzen Zeit des Füllens konstant. — Die Ergebnisse enthält Tabelle 16. In Spalte VII stehen die Volumenprozente, also die Anzahl ccm Ozon, die in 100 ccm des Gas-

---

1) D. L. Chapman, H. E. Jones, Journ. Chem. Soc. 97, 2463 (1910).

2) Daß gewisse Gase einen Einfluß auf die Ozonzerstörung durch Licht ausüben, zeigte Warburg (Sitzungsber. Akad. d. Wiss. S. 657 [1913] Berlin). Warburg fand, daß die spezifische photochemische Desozonisierung, das ist der Quotient

$$\frac{\text{Zahl der zerstörten Grammol. Ozon}}{\text{Zahl der absorbierten Kalorien}}$$

bei Ozonmischungen mit indifferenten Gasen wie Stickstoff und Helium größer ist als bei Ozonmischungen mit Sauerstoff. Er erklärt dies durch die sekundäre Rückbildung von Ozon aus O und $O_2$.

gemisches gefunden wurden. Versuch 5 und 6 wurden zum Vergleich mit reinem Sauerstoff ausgeführt.

Tabelle 16.

| I | II | | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck beim Zuschmelzen | Volumen der Quarzröhre | Gasvolumen reduziert | Verbrauchte $^1/_{50}$ n Thiosulfatlösung | ccm Ozon reduziert | Volumen % Ozon | Zusammensetzung des Gasgemisches v. Belichtung | |
| | | | | | | | | $CO_2$ | $O_2$ |
| 1) | 14° | 758 mm | 60,05 ccm | 57,04 ccm | 0,88 ccm | 0,197 | 0,35 % | 6 % | 94 % |
| 2) | 17° | 753 „ | 61,32 „ | 57,03 „ | 0,61 „ | 0,140 | 0,25 „ | 7 „ | 93 „ |
| 3) | 17° | 759 „ | 60,43 „ | 56,80 „ | 0,70 „ | 0,160 | 0,28 „ | 7 „ | 93 „ |
| 4) | 13° | 760 „ | 61,81 „ | 58,72 „ | 0,60 „ | 0,130 | 0,22 „ | 15 „ | 85 „ |
| 5) | 16° | 748 „ | 60,47 „ | 56,23 „ | 0,66 „ | 0,15 | 0,26 „ | reiner $O_2$ | |
| 6) | 16° | 740 „ | 60,10 „ | 55,29 „ | 0,66 „ | 0,15 | 0,27 „ | reiner $O_2$ | |

Man erkennt aus Spalte VII, daß zwischen den Versuchen 1—4 einerseits und 5—6 anderseits kein irgendwie merklicher Unterschied besteht. Die Abweichungen der Versuche 1—4 untereinander sind größer als die Abweichung zwischen dem Mittel von 1—4 und dem von 5—6. Daraus folgt, daß Beimengungen von Kohlendioxyd zum Sauerstoff auf dessen Ozonisierung durch ultraviolettes Licht keinen Einfluß ausüben.

Es bleibt also jetzt zur Erklärung des Chapmanschen Ergebnisses nur die Annahme übrig, daß das Kohlenmonoxyd die außerordentliche Erhöhung der Ozonausbeute verursacht habe. Das kann aber nicht durch Absorption der desozonisierenden Strahlen geschehen sein; denn dann hätte das sicher ebenso stark absorbierende Kohlendioxyd ebenfalls wirken müssen. Die Rolle des CO ist also jetzt ganz unerklärlich. Daß nun ferner ein starkes Reduktionsmittel wie CO die Entstehung des so labilen Ozons begünstigen und vor allem, daß beide Stoffe in hohen Konzentrationen nebeneinander beständig sein sollen, ist so merkwürdig und interessant, daß es auch aus diesem Grunde gerechtfertigt erscheint, die Versuche von Chapman durch Wiederholung einer Nachprüfung zu unterziehen. Hierzu kommt noch, daß man aus der Versuchsanordnung von Chapman nicht zweifelsfrei erkennen kann, ob die Gase außer dem ultravioletten Licht nicht auch stillen Entladungen ausgesetzt waren. — Daher wurden die Versuche von Chapman mit einigen Abänderungen seines Verfahrens wiederholt.

Die Gasgemische, die Chapman verwendete, bestanden stets aus etwa 50 % CO und 50 % $O_2$ und befanden sich in einem mit Quecksilber verschlossenen Quarzgefäß; hierbei war jedoch die Quecksilberoberfläche von dem eigentlichen Reaktionsrohr durch längere Strecken Glasrohr getrennt. Das Reaktionsgefäß stand mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung. Nach Beendigung der Belichtung wurde die Kontraktion am Manometer abgelesen, ein bestimmtes Volumen des Reaktionsgemisches abgesaugt und in diesem dann das Verhältnis $\frac{\text{Kohlenoxyd}}{\text{Kohlendioxyd}}$ durch Analyse bestimmt. Dieses Verhältnis, in Verbindung mit der eingetretenen Kontraktion und der ebenfalls bekannten Zusammensetzung des ursprünglichen Gasgemisches, gestattet die Berechnung der Zusammensetzung des bestrahlten Gemisches. Chapman hat also den durch die Bestrahlung entstandenen Ozongehalt nicht auf direktem, chemischem, Wege gemessen, sondern auf mehr indirektem Wege berechnet. Da es uns im Gegensatz dazu bei der Wiederholung der Versuche einzig auf die genaue Kenntnis des Ozongehalts ankam, so wurde auch nur dieser bestimmt, und zwar auf direktem, chemischem Wege (s. S. 36 ff.). Die mit dem zu belichtenden Gemisch gefüllten Quarzröhren wurden aber wegen der Explosionsgefahr nicht zugeschmolzen, wie bei den früheren Versuchen, sondern durch einen Hahn verschlossen. Um dies zu ermöglichen, war an das eigentliche Quarzrohr q (Fig. 9) bei der Stelle a ein etwa 4 cm langes Rohrstück angeschmolzen, das aus einer neuen, von der Firma Schott hergestellten Glasart bestand. An dieses Rohrstück schloß sich, ebenfalls durch Verblasen mit ihm verbunden, die Hahnkapillare g aus Jenenser Geräteglas an. Der Hahn war wegen des Ozons mit Metaphosphorsäure [1]) gedichtet. Diese wurde immer erst ganz kurze Zeit vor einem Versuch an den Hahn gebracht und nur in höchstkonzentriertem, zähflüssigem Zustand benutzt, damit sie an das im Rohr befindliche trockne Gasgemisch keine nennenswerte Wasserdampfmenge abgeben konnte. Denn nach Chapman tritt der Effekt im feuchten Gase nicht auf, soll aber bei schwefelsaurer Trocknung schon ebenso stark sein wie bei Phosphorpentoxydtrocknung. Bei unseren Versuchen wurden die Gase mit $H_2SO_4$ und $P_2O_5$ getrocknet. Der Sauerstoff wurde nach der früher beschriebenen Methode hergestellt, das Kohlenoxyd nach der Kaliumferrocyanidmethode [2]) entwickelt und in einem

1) Travers, Exper. Unters. von Gasen. S. 24. Braunschweig 1905.
2) Vgl. Travers, S. 49.

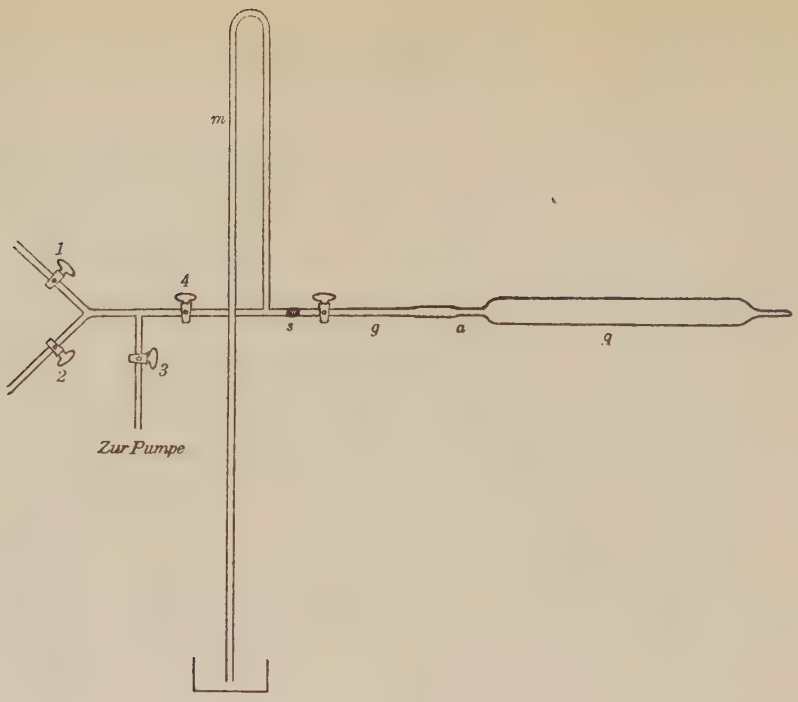


Fig. 9.

Glasgasometer über Magnesiumchloridlösung aufbewahrt. Zur Füllung des Quarzrohres mit den Gasen wurde das Ende der Kapillare g mit dem in Fig. 9 abgebildeten System von Glasröhren verbunden. m ist ein Quecksilbermanometer. Zunächst wurden bei geschlossenen Hähnen 1 und 2 Quarzrohr und anschließende Glasröhren evakuiert. Nach Absperren der Pumpe ließ man durch Öffnen des Hahnes 1 trocknen Sauerstoff in das Quarzgefäß strömen, bis zur Herstellung des Luftdrucks. Darauf evakuierte man wieder, ließ nochmals $O_2$ einströmen und wiederholte das einige Male, bis die Luft im ganzen Apparat durch $O_2$ ersetzt war. Nunmehr wurde der Sauerstoff zur Hälfte wieder abgesaugt, Hahn 4 geschlossen und der Stand des Quecksilbers im Manometer notiert. Nachdem der Raum zwischen den Hähnen 1—4 evakuiert und dann durch Öffnen von 2 mit Kohlenoxyd gefüllt worden war, öffnete man Hahn 4 wieder und ließ Kohlenoxyd in das Quarzgefäß bis zur Herstellung des Luftdrucks einströmen. Darauf wurden sämtliche Hähne geschlossen und Luftdruck und Zimmertemperatur notiert. Das Rohr wurde jetzt bei s von dem Apparat abgelöst, in die Lampe gehängt und belichtet. Die Ozonbestimmung geschah

in der früher beschriebenen Weise. Als Lichtquelle diente die von Coehn und Grote[1]) bei der Untersuchung der Wasserdampfzersetzung benutzte Quecksilberlampe, deren Innenrohr als Dewargefäß ausgebildet war und daher Kühlung und Erwärmung unabhängig von der Lampentemperatur gestattete. Zu jedem Versuch mit der Kohlenoxydknallgasmischung wurde also ein Parallelversuch mit reinem Sauerstoff ausgeführt, um die in beiden Fällen aus je 100 Teilen Sauerstoff entstandenen Ozonmengen miteinander vergleichen zu können.

Tabelle 17.

| I | II | III | | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Temperatur beim Füllen | Partialdrucke vor Belichtung mm Hg $O_2$ | CO | Volumen der Quarzröhre | Vor Belichtung vorhandener $O_2$ | Verbrauchte $^1/_{50}$ n Thiosulfatlösung | Entstandenes Ozon | Aus 100 g $O_2$ sind entstanden g Ozon |
| | | 1. Belichtungsdauer 3h. Temperatur beim Belichten 150°. | | | | | | |
| 1) | 18° | 396 | 324 | 60,60 ccm | 42,33 mg | 0,27 ccm | 0,129 mg | 0,304 % |
| 2) | 19° | 376 | 347 | 60,70 „ | 40,14 „ | 0,18 „ | 0,086 „ | 0,214 „ |
| 3) | 20° | 739 | 0 | 60,71 „ | 78,61 „ | 0,60 „ | 0,288 „ | 0,366 „ |
| | | 2. Belichtungsdauer 3h. Temperatur beim Belichten 15 – 18°. | | | | | | |
| 4) | 10,4° | 373,3 | 367,5 | 60,90 ccm | 41,18 mg | 1,33 ccm | 0,638 mg | 1,549 % |
| 5) | 9° | 374,8 | 367,5 | 60,80 „ | 41,48 „ | 0,91 „ | 0,437 „ | 1,054 „ |
| 6) | 10,3° | 744 | 0 | 60,90 „ | 82,10 „ | 3,09 „ | 1,483 „ | 1,866 „ |
| 7) | 7° | 740 | 0 | 60,72 „ | 82,35 „ | 3,15 „ | 1,512 „ | 1,836 „ |
| | | 3. Belichtungsdauer 14 Min. Temperatur beim Belichten 15—18°. | | | | | | |
| 8) | 9,2° | 376 | 366 | 60,90 ccm | 41,65 mg | 1,29 ccm | 0,619 mg | 1,486 % |
| 9) | 7,0° | 380 | 379,5 | 60,71 „ | 42,28 „ | 1,14 „ | 0,547 „ | 1,294 „ |
| 10) | 8,5° | 734 | 0 | 60,81 „ | 81,40 „ | 2,55 „ | 1,224 „ | 1,504 „ |
| 11) | 9,1° | 740 | 0 | 60,80 „ | 81,87 „ | 2,60 „ | 1,248 „ | 1,524 „ |

Tabelle 17 enthält die Ergebnisse. In Spalte III stehen die Partialdrucke des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds vor der Belichtung. Aus dem Partialdruck des Sauerstoffs (III a), der Temperatur (II) und dem Volumen des Quarzrohres (IV) ist die Menge des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs berechnet (V). Hieraus,

1) l. c.

sowie aus dem durch Titration gefundenen Ozongehalt, ist die aus 100 Teilen Sauerstoff entstandene Ozonmenge berechnet (VIII). Die Partialdrucke des Kohlenoxyds (III b) sind bei allen Knallgasversuchen ungefähr gleich den Partialdrucken des Sauerstoffs, sodaß die Gasgemische aus rund 50 % CO und 50 % $O_2$ bestanden. Die Gesamtdrucke waren stets gleich dem Luftdruck, auch bei den Versuchen mit reinem Sauerstoff. Zunächst wurden die Versuche 1—3 ausgeführt, und zwar 1 und 2 mit Knallgas, 3 mit reinem Sauerstoff. Die Temperatur des Reaktionsraumes betrug 150°, die Bestrahlungszeit 3 Stunden. Spalte VIII zeigt, daß der erwartete, von Chapman angegebene Effekt, nämlich die Verstärkung der Ozonisierung durch Kohlenoxyd, hier nicht eingetreten ist. In der Vermutung, daß dies von zu hoher Temperatur herrühren könnte — Chapman gibt an, daß die Gase bei seinen Versuchen nie eine höhere Temperatur als 40° erreichten — wurde das die Gase enthaltende Quarzrohr während des Belichtens in der Lampe durch fließendes destilliertes Wasser gekühlt, sodaß während der dreistündigen Bestrahlungszeit die Temperatur höchstens 18° betrug. In dieser Weise wurden die Versuche 4—7 ausgeführt und zwar 4—5 mit Knallgas, 6 und 7 mit Sauerstoff allein. Die Zahlen unter VIII zeigen zunächst, daß sich die absoluten Ozonmengen gegenüber den Versuchen 1—3 rund verfünffacht haben. Dagegen hat das Verhältnis zwischen der Ozonisierung des mit Kohlenoxyd vermischten und des reinen Sauerstoffs sich nicht geändert. Die Anwesenheit des Kohlenoxyds hat also auch hier keinen Einfluß auf die Ozonisierung ausgeübt. Jetzt bestand noch eine Möglichkeit, den gesuchten Effekt zu erhalten: die Herabsetzung der Belichtungszeit; denn diese betrug bei Chapmans Versuchen im Mittel nur 14 Minuten. Versuch 8 und 9 wurden so mit Knallgas, 10 und 11 mit Sauerstoff allein angestellt. Die Ozonisierung (VIII) beträgt bei Versuch 8 und 9 im Mittel 1,39 %; bei 10 und 11 1,51 %. Von einer Erhöhung der Ozonisierung durch Kohlenoxyd kann also auch hier nicht die Rede sein. Im Gegenteil zeigen diese, wie auch alle übrigen Versuche, daß die prozentische Ozonisierung, d. h. die Ozonmenge, die aus 100 Teilen ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs entstanden ist, bei Gegenwart von Kohlenoxyd etwas geringer ist als in reinem Sauerstoff. Dies erklärt sich sofort dadurch, daß das Kohlenoxyd zum Teil mit dem Sauerstoff Kohlendioxyd bildet. Dadurch wird die Sauerstoffmenge verringert und folglich auch die Ozonmenge, falls die prozentische Ozonisierung in Knallgas und in reinem Sauerstoff gleichgroß ist.

Von diesem rein sekundären Einfluß abgesehen, übt also das Kohlenoxyd auf die Ozonisierung keinerlei Wirkung aus.

Dies steht im Widerspruch mit den Ergebnissen von Chapman. Die Ursache hierfür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, daß bei den Chapmanschen Versuchen stille Entladungen mitgewirkt haben. Chapman und seine Mitarbeiter verlegten das Reaktionsgefäß in die Mitte der Quecksilberlampe und zwar so, daß jenes mit dem Lichtbogen in unmittelbarer Berührung stand. Um die dadurch bedingte Erhitzung der Reaktionsmasse zu verringern, wandten sie eine intermittierende Belichtung an; sie zündeten die Lampe für eine Sekunde, löschten sie dann für $^1/_2$ Minute aus und wiederholten dies ununterbrochen im Laufe eines Versuches. Die Zündung geschah durch den Wechselstrom eines Induktoriums, dessen einer Pol mit der Quecksilberelektrode und dessen anderer Pol mit einem Draht verbunden war, der um die äußere Wand der Lampe geschlungen war. Die Lage des Reaktionskolbens nach der Zeichnung im Original läßt es als möglich erscheinen, daß die Entladungen nicht allein den Lampenraum, sondern auch das Reaktionsgefäß durchsetzten. Da nun der Induktionsstrom während der ganzen Belichtungsdauer bestehen blieb und erst gleichzeitig mit dem Hauptstrom der Lampe geöffnet wurde, so scheint es nicht ausgeschlossen, daß die Reaktionsprodukte zum Teil der Wirkung stiller Entladungen zuzuschreiben sind.

Hierfür spricht auch die ungewöhnlich große Ozonausbeute; enthielten doch die Reaktionsgemische über 20 Volumprozente Ozon, wobei von dem ursprünglich vorhandenen Sauerstoff sich etwa 60 % in Ozon umgewandelt hatten. Ferner zeigen die Chapmanschen Resultate große Ähnlichkeit mit den Ergebnissen von Versuchen anderer Autoren über die Ozonisierung durch stille Entladungen. So fanden Shenstone und Evans [1]), daß mit Stickstoff vermengter Sauerstoff, also z. B. der Sauerstoff der Luft, unter dem Einfluß stiller Entladungen sich stärker in Ozon umwandelte als 100 %iger Sauerstoff. Während von diesem im Höchstfall 11,1 % [2]) umgewandelt wurden, konnten von jenem — wenn man die Entladungen nicht zu lange durchgehen ließ — bis zu 67 % [3]) umgewandelt werden. Nach Brodie [4]) wird $CO_2$ durch stille Entladungen unter Ozonbildung zersetzt; dabei gelingt es, bei mäßiger

1) Transactions of the Chem. Soc. 73, 246 (1898).
2) Shenstone, Journ. Chem. Soc. 71 I 476 (1897).
3) Shenstone u. Evans l. c.
4) Philosoph. Transactions 164. 101. (1874).

Kühlung und nicht zu langer Wirkung der Entladung, nicht weniger als 85 % des frei gewordenen Sauerstoffs in Form von Ozon zu erhalten.

Eine geringe Mitwirkung stiller Entladungen aber kann leicht zu einem anderen Resultat führen, als die Wirkung des ultravioletten Lichts allein ergeben würde; denn obwohl die durch stille Entladungen hervorgerufenen Reaktionen mit photochemischen Vorgängen viel Gemeinsames haben und im allgemeinen zueinander ähnlichen Ergebnissen führen, so sind doch auch Fälle bekannt, bei denen ein und derselbe Körper unter dem Einfluß der beiden Energiearten sich verschieden verhält. So werden z. B. Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds in der Siemensschen Entladungsröhre[1]) durch Chlor stark gehemmt. Bei photochemischen Vorgängen degegen hat sich Chlor gerade als kräftiger positiver Katalysator erwiesen[2]). Daher ist es auch möglich, daß Kohlenoxyd im ersten Fall die Ozonisierung fördert, während es im Licht — wie hier gezeigt wurde — sich indifferent verhält. — Die außerordentliche Empfindlichkeit der durch stille Entladungen veranlaßten Reaktionen gegen Beimengungen von fremden Gasen beruht wahrscheinlich darauf, daß durch diese Beimengungen die Form der Entladungen geändert wird. Vom Wasserdampf z. B., der auf viele in der Siemensröhre verlaufende Reaktionen einen starken Einfluß ausübt, ist das bereits nachgewiesen[3]).

Im Anschluß an Tabelle 17 mögen noch einige Versuche erwähnt werden, welche zeigen, daß die in dieser Tabelle enthaltenen Versuche über die Ozonisierung des Knallgases und des reinen Sauerstoffs direkt miteinander vergleichbar sind. Denn man kann zunächst im Zweifel sein, ob ein vollkommener Vergleich möglich ist, weil die Partialdrucke des Sauerstoffs in beiden Fällen ganz verschieden sind und es nicht ausgeschlossen ist, daß die Ozonisierung stark vom Druck beeinflußt wird[4]). Um dies zu ent-

1) Moser und Isgarischew, Ztschr. f. Elektrochemie 16, 613 (1910).

2) Weigert, Ann. Physik 24, 243 (1907); Luther, Ztschr. f. Elektrochemie 14, 449 (1908); A. Coehn, Jahrb. d. Radiaktivität 7, 557 (1911). — Jedoch ist eine der bisher häufig zitierten Angaben über die lichtkatalytische Wirksamkeit des Chlors, nämlich die Angabe, es werde ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch Chlor sensibilisiert und bilde in sichtbarem Licht Ammoniak, von Coehn und G. Prigent (Ztschr. f. Elektrochemie 20, 279 (1914) als unzutreffend erwiesen worden.

3) Vgl. bes. d. drastischen Versuch von Shenstone und Cundall, Journ. Chem. Soc. 51, 622 (1887); ferner Warburg u. Leithäuser, Ann. Physik 20, 751 (1906).

4) Dies ist z. B. bei der Ozonisierung durch stille Entladungen der Fall. A. Chassy, Compt. rend. de l'Acad. des sciences 143, 220 (1906).

scheiden, wurde reiner Sauerstoff bei verschiedenen Drucken in Quarzröhren eingeschlossen und bis zur Erreichung des stationären Zustandes in der Quarzlampe belichtet. Darauf wurde der Ozongehalt in der früher beschriebenen Weise bestimmt. Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse. Die in Spalte IX stehenden Gesamtdrucke, die während der Belichtung herrschten, sind aus den entsprechenden Zahlen der Spalte II, sowie aus der Temperatur des Reaktionsraumes, t = 240°, berechnet.

Tabelle 18.

| I | II | | III | IV | V | VI | VII | VIII | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Temperatur beim Zuschmelzen | Druck | Volumen der Quarzröhre | Volumen des $O_2$ reduziert | mg $O_2$ | Verbrauchte $^1/_{50}$ n Thiosulfatlösung | Entstandenes Ozon | Aus 100 g O sind entstanden g Ozon | Gesamtdruck beim Belichten |
| 1) | 18° | 748 mm | 60,36 ccm | 55,73 ccm | 79,64 | 0,50 ccm | 0,24 mg | 0,30 % | 1,736 Atm. |
| 2) | 20° | 739 „ | 60,37 „ | 54,71 „ | 78,18 | 0,40 „ | 0,192 „ | 0,25 „ | 1,703 „ |
| 3) | 22° | 531 „ | 61,74 „ | 39,94 „ | 57,07 | 0,40 „ | 0,192 „ | 0,34 „ | 1,216 „ |
| 4) | 19° | 258 „ | 61,74 „ | 19,61 „ | 28,02 | 0,14 „ | 0,067 „ | 0,24 „ | 0,596 „ |

Die Zahlen der Spalte VIII zeigen, daß die aus 100 Teilen Sauerstoff entstandene Ozonmenge innerhalb des Bereichs von 1,74 bis 0,59 Atmosphären praktisch überall gleichgroß ist [1]). Infolge dieser Unabhängigkeit der Ozonisierung vom Druck sind daher auch die in Tabelle 17 enthaltenen Versuche über die Ozonisierung des Kohlenoxydknallgases einerseits und des reinen Sauerstoffs anderseits vollkommen miteinander vergleichbar, da die Partialdrucke des Sauerstoffs bei diesen Versuchen innerhalb der genannten Druckgrenzen lagen.

Es sei nebenbei bemerkt, daß bei den Versuchen der Tabelle 18 der Sauerstoff nicht, wie bei den früheren Versuchen, mit $P_2O_5$ und $H_2SO_4$, sondern nur mit Schwefelsäure allein getrocknet worden war. Nun sind die absoluten Ozonmengen bei diesen Versuchen etwas kleiner als bei den früheren (Tabelle 15—16); es scheint daher, daß die photochemische Ozonisierung durch starke Trocknung begünstigt wird.

1) Nach E. v. Bahr (Ann. Physik 4, 33, 598 (1910) wird auch die photochemische Desozonisierung zwischen 760 und 200 mm Quecksilber durch den Druck nicht beeinflußt.

## Zusammenfassung.

1) Es wurde gezeigt, daß bei Bestrahlung von Kohlendioxyd mit ultraviolettem Licht und von Kohlenoxydknallgas sich der gleiche, mit der Zeit unveränderliche, stationäre Zustand einstellt.

2) Die Wellenlänge des bei der Zersetzung des Kohlendioxyds wirksamen Lichts ist kleiner als 254 $\mu\mu$.

3) Die Zersetzung des Kohlendioxyds wächst mit abnehmendem Druck stärker an, als das Massenwirkungsgesetz fordert und zwar erfolgt sie (ähnlich wie der photochemische Wasserdampfzerfall, aber entgegen dem Ergebnis bei der $SO_3$-Bildung) umgekehrt proportional dem Druck.

4) Die photochemische Kohlendioxydzersetzung im ultravioletten Licht zeigt eine besonders bemerkenswerte Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampfspuren und zwar im entgegengesetzten Sinne wie fast alle anderen bekannten Reaktionen: die bei Atmosphärendruck etwa 18 % betragende Zersetzung des scharf getrockneten Gases wird durch einen sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt bis zu 0,1 % herabgedrückt. Es wird gezeigt, daß dabei weder Formaldehyd noch Ameisensäure entsteht. Auch sonst erfährt der Wasserdampf dabei keine merkliche chemische Veränderung. — Dagegen wurde nachgewiesen, daß bei Belichtung eines Gemisches aus gleichen Teilen Kohlendioxyd und Wasserstoff Formaldehyd gebildet wird.

5) Es wurde gefunden, daß Ozon im ultravioletten Licht noch bei 240° völlig beständig ist.

6) Die Angabe von Chapman, daß die Ozonisierung des Sauerstoffs durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenoxyd in außerordentlichem Maße gesteigert werde, wird als unzutreffend erwiesen. Auch Kohlendioxyd erhöht die Ozonisierung durch ultraviolette Strahlen nicht.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Coehn für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine Ratschläge herzlich danken.

Göttingen, März 1915.

Photochemische Abteilung des Instituts
für physikalische Chemie.

## Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 9. März 1889 in Remscheid. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Volksschule und dann auf dem Realgymnasium meiner Vaterstadt, welches ich Ostern 1908 nach bestandener Reifeprüfung verließ, um mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie zu widmen Ostern 1908 bis Michaelis 1909 studierte ich in Göttingen, Michaelis 1909 bis Michaelis 1910 in Berlin und Michaelis 1910 bis Ostern 1915 wieder in Göttingen. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Berlin: Biedermann, Diels, Emil Fischer, F. Fischer, Hertwig, van't Hoff, Holtermann, Nernst, Weigert, von Wilamowitz-Möllendorff.

In Göttingen: A. Coehn, G. Cohn, Cramer, Ferd. Fischer, Körte, Kötz, Oldenberg, Pompecky, Riecke, C. Runge, Schwarzschild, Simon, Tammann, Verworn, Wallach, Wiechert, Zsigmondy.

Diesen, meinen hochverehrten Lehrern, fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.